ORSAY Série A
N° d'ordre :
1513

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^me^ Irène MORGENSTERN-BADARAU
Ingénieur E. N. S. C. P.

ÉTUDE STRUCTURALE ET MAGNÉTIQUE D'HYDROXYDES DOUBLES DE L'ÉTAIN IV

SOUTENUE LE 18 JUIN 1975, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

MM. A. MICHEL ..... *Président*
R. GUILLAUMONT .....
P. LARUELLE ..... *Examinateurs*
M. GERLOCH .....
O. KAHN .....

ORSAY Série A
N° d'ordre :
1513

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^me^ Irène MORGENSTERN-BADARAU
Ingénieur E. N. S. C. P.

ÉTUDE STRUCTURALE ET MAGNÉTIQUE D'HYDROXYDES DOUBLES DE L'ÉTAIN IV

SOUTENUE LE 18 JUIN 1975, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

MM. A. MICHEL ..... *Président*

R. GUILLAUMONT .....
P. LARUELLE ..... } *Examinateurs*
M. GERLOCH .....
O. KAHN .....

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

" J'ai beaucoup appris de mes maîtres,

davantage de mes collègues, et plus que tout,

de mes étudiants"

Rabbi Chanuna

à la mémoire de mon père,

à ma mère,

à Bernard,

à Anne et Vincent, mes deux enfants.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544725_0001

Il m'est particulièrement agréable de trouver ici l'occasion de remercier tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail, en premier lieu, Monsieur le Professeur A. MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, qui m'a accueillie dans son laboratoire de la Faculté des Sciences d'Orsay. Qu'il veuille bien accepter ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à ma recherche.

Monsieur le Professeur R. GUILLAUMONT a bien voulu me faire le grand honneur de participer à mon Jury de thèse . Q'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur P. LARUELLE m'a fait bénéficier de sa haute compétence en cristallographie et a accepté d'examiner mes travaux. J'en suis très honorée et lui adresse ma très vive reconnaissance , et mes très respectueux remerciements.

Je prie le Docteur M. GERLOCH, Senior Lecturer au Trinity Hall de Cambridge, d'accepter mes remerciements pour l'accueil qu'il m'a réservé au cours de mon bref séjour dans son laboratoire, pour les conseils compétents qu'il m'a prodigués. De plus, il me fait l'honneur de venir ici juger de mon travail : je lui en exprime toute ma reconnaissance.

Je tiens à dire à Monsieur O. KAHN, Maître de Conférences à l'Université de Paris-Sud, combien les conseils qu'il m'a donnés m'ont été d'un grand secours, combien ses encouragements m'ont été précieux, combien sa compétence et son dynamisme m'ont aidée à mettre un terme à ce travail. Qu'il soit vivement remercié pour l'amicale sollicitude dont il m'a entourée.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements, Monsieur Y. BILLIET, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Tunis, avec qui j'ai débuté ma recherche, Madame Cl. LEVY-CLEMENT, Attachée de Recherches , et Monsieur P. DELAMOYE, Maître-Assistant,

qui furent mes collaborateurs.

Mes remerciements vont encore à Madame J. ROY-MONTREUIL et à Monsieur B. DEYRIS, Maîtres-Assistants, à Monsieur C. CHAUVEL, Assistant, pour leur esprit de camaraderie et d'entraide, à Messieurs R. CLEMENT et Y. MATTHEY, Maîtres-Assistants, du laboratoire du Professeur MAZIERES, avec qui j'ai eu de nombreux échanges, souvent fructueux.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame P. GEORGET qui a toujours su faire preuve d'une grande efficacité dans l'aide technique qu'elle m'a apportée, et qui a su subir avec une gentillesse extrême, jamais défaillante, toutes mes exigences.

Madame I. KAPLAN a eu la patience de déchiffrer mon manuscrit. Je tiens à lui exprimer ici mes plus vifs remerciements, et toute ma sympathie.

Madame C. CHAUVEL et Madame R. EUDE m'ont rendu de multiples services, de façon journalière : je les en remercie vivement.

ETUDE STRUCTURALE ET MAGNETIQUE

D'HYDROXYDES DOUBLES DE L'ETAIN IV

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION 1

Chapitre I - Mise au point d'une méthode de préparation par précipitation "contrôlée" à partir d'une phase homogène - Préparation des hydroxystannates

I Précipitation et coprécipitation 3

II Rappel de Chimie Analytique 6

II.1 Les complexes en chimie analytique 6

1. Complexes monomères et polymères 7

2. Définition des constantes conditionnelles 8

3. Applications 10

II.2 Complexes et précipitation - Réactions de complexation 11

III Méthode de préparation par précipitation "contrôlée" à partir d'une phase homogène 12

III.1 Introduction 12

III.2 Conditions d'existence d'une phase homogène 13

1. Etude de la solubilité des ions métalliques à précipiter .....

a) méthodes d'étude

b) analyse de la stabilité de l'étain +4 en solution 14

c) analyse de la stabilité des ions métalliques divalents 16

- le nickel
- le plomb 18
- le magnésium 20

2. Conditions de solubilité communes à l'étain et à l'ion métallique choisi pour la synthèse de l'hydroxystannate 21

a) étain et nickel 21
b) étain et plomb
c) étain et magnésium 22

III. 3 Précipitation "contrôlée" d'une phase mixte étain IV-divalent M II 23

1. Principes de préparation

2. Application à la préparation des composés de l'étain 25

a) précipitation "contrôlée" d'une phase mixte plomb-étain 26
b) précipitation "contrôlée" à partir d'une phase homogène des hydroxystannates 27

III. 4 Généralisation de la méthode de précipitation "contrôlée" 28

1. Préparation de solutions solides 29

2. Préparation de nouveaux hydroxydes doubles

IV Conclusions 30

Chapitre II - Méthodes d'acquisition et de traitement par le calcul des données expérimentales 31

I Méthodes d'identification des précipités 31

I. 1 Analyses chimiques

I. 2 Analyses thermiques 32

1. L'analyse thermopondérale
2. L'analyse thermique différentielle

I. 3 Analyse radiocristallographique

II Mesure et calcul du paramètre de la maille cristalline 32

III Estimation du diamètre apparent des cristallites 34

III. 1 Etude à partir des profils des raies de diffraction des Rayons X
III. 2 Etude par la microscopie électronique 35

IV Mesures des intensités de diffraction des rayons X et calculs cristallographiques 36

IV. 1 Mesures des intensités de diffraction des Rayons X 36

IV.2 Calculs cristallographiques 37

1. Calcul des paramètres atomiques et des facteurs de température isotropes 37

a) méthode de calcul des facteurs de structure

b) affinement de la structure 41

c) résultats 44

2. Calcul des distances interatomiques et des angles de liaison 45

a) calculs et erreurs

b) résultats 46

V Méthode de mesure des susceptibilités magnétiques - Calcul des moments magnétiques effectifs 46

V.1 Mesure des susceptibilités magnétiques molaires. Correction de diamagnétisme

V.2 Calcul des moments magnétiques effectifs 48

V.3 Résultats 50

Chapitre III - Etude structurale des hydroxystannates 51

Ière Partie : Etude Cristallographique 52

I Rappels bibliographiques 52

II Indexation et paramètres de la maille cristalline

III Répartition des atomes métalliques et paramètres de position des atomes d'oxygène 53

III.1 Position du problème

III.2 Résultats pour $R_{M^{2+}} \geqslant 0,75$ Å 55

III.3 Résultats pour $R_{M^{2+}} < 0,75$ Å 58

IV Distances interatomiques et angles de liaison - Octaèdres de coordinence de l'étain et des divalents 61

IV.1 Résultats

IV.2 Analyses des résultats 62

1. Distances

2. Angles de liaison 64

V Symétrie cristalline des hydroxydes de formule générale $AB(OH)_6$ = surstructures de l'oxyde "Type ReO_3" 65

VI Discussion et conclusion 67

2ème Partie : Mise en évidence d'eau non stoechiométrique par décomposition des hydroxystannates 72

I Décomposition des hydroxystannates

I.1 Résultats expérimentaux

I.2 Discussion 73

II Etude des hydroxystannates de cadmium et de manganèse 74

II.1 $CdSn(OH)_6 \times H_2O$

1. Rôle du mode de préparation

2. Variation du paramètre cristallin en fonction du départ de l'eau excédentaire 75

3. Taille des cristallites 76

4. Discussion 77

II.2 $MnSn(OH)_6, \times H_2O$ 78

1. Variation du paramètre cristallin en fonction du départ de l'eau excédentaire

2. Intensités des raies de diffraction de Rayons X et essai de localisation de l'eau excédentaire dans le réseau cristallin

a) dimensions des interstices dodécaédriques 79
b) variation des intensités de raies de diffraction et calcul d'affinement 80

3. Discussion et conclusion 81

Chapitre IV - L'hydroxystannate de fer - L'hydroxystannate de cuivre 83

Ière Partie : L'hydroxystannate de fer 84

I Examen de l'évolution de l'hydroxystannate de fer 84

II Etude cristallographique de l'hydroxystannate de fer 86

II.1 Résultats des calculs d'affinement

II.2 Distances interatomiques et angles de liaison 87

III Discussion

2ème Partie : L'hydroxystannate de cuivre 89

I Indexation - Paramètres - Volume cristallin

II Etude cristallographique 89

II.1 Description de la structure : groupe d'espace et positions atomiques

II.2 Résultats 92

III Distances interatomiques et angles de liaison 93

III.1 Résultats

III.2 Discussion 95

1. $CuSn(OH)_6$

2. $CuSn(OH)_6$ comparé aux autres hydroxystannates $MSn(OH)_6$ 96

IV Discussion et conclusions 96

IV.1 L'effet Jahn-Teller

IV.2 Conditions d'application du théorème de Jahn et Teller aux structures cristallines 97

IV.3 Application à $CuSn(OH)_6$ et comparaison avec la série isostructurale $M^{II}Sn(OH)_6$ 99

Chapitre V - L'oxyde $Pb_2Sn_2O_6$, x H_2O de type pyrochlore 101

I Identification

I.1 Morphologie

I.2 Indexation et paramètre de la maille cristalline 102

I.3 Hypothèse de structure et de formule - Stabilité

II Etude cristallographique 104

II.1 La structure pyrochlore

1. Par déformation de la structure fluorine 105

2. Par le réseau tridimensionnel formé par les octaèdres BX_6

II.2 Résultats de l'étude cristallographique 106

1. Hypothèse $Pb_2Sn_2O_6, H_2O$ ou $Pb_2Sn_2O_7H_2$ (x = 1) 107

2. Hypothèse $Pb_2Sn_2O_6$ (x = 0) 108

3. Autres hypothèses..... 109

4. Distances interatomiques 111

III Discussion : Conditions d'existence de la phase pyrochlore hydratée 111

IV Conclusions 116

Chapitre VI - Etude magnétique des hydroxystannates 118

I Diamagnétisme du groupement $Sn(OH)_6^{2-}$

II Résultats 119

III Discussion 120

III. 1 La loi de Curie-Weiss dans le cas de "composés paramagnétiques dilués"

III. 2 Moments effectifs des hydroxystannates 121

IV Interprétation

IV. 1 Théorie 122

IV. 2 Application du théorème de Van Vleck, dans le modèle du champ cristallin , aux hydroxystannates 125

1. La distorsion axiale est négligée 127

a) prévision de la variation des susceptibilités et moments magnétiques en symétrie octaédrique

b) analyse des résultats expérimentaux 128

- $CuSn(OH)_6$
- $NiSn(OH)_6$ 129
- $MnSn(CH)_6$
- "$FeSn(OH)_6$" 130
- $CoSn(OH)_6$

2. La distorsion axiale est prise en compte 130

a) application à $CoSn(OH)_6$ 131

b) cas des autres hydroxystannates 133

V Conclusions 133

CONCLUSIONS GENERALES 135

ANNEXES 140

BIBLIOGRAPHIE 141

INTRODUCTION

Le point de départ de nos recherches a été le désir de préparer et d'étudier des oxydes mixtes contenant de l'étain IV associé à un métal divalent, phases qui pouvaient présenter, comme les phases mixtes dérivant du titane des propriétés intéressantes.

L'étain IV présente en effet des analogies avec le titane IV auquel il peut se substituer dans de nombreuses phases ; les oxydes doubles du titane IV ont fait l'objet de nombreux travaux, en particulier la perovskite $BaTiO_3$ du fait de ses intéressantes propriétés ferroélectriques. Alors que certains titanates spinelles ou perovskites ont leurs homologues parmi les stannates, il existe des ilménites de titane $FeTiO_3$, $CdTiO_3$, dont les homologues avec Sn IV étaient inconnues.

La méthode de préparation tout d'abord utilisée, la réaction dans l'état solide, a été appliquée au système SnO_2-CdO. Apparurent très vite de sérieuses difficultés de préparation. La faible réactivité de SnO_2 imposait des températures de traitement relativement élevées : or la température de 900°C ne doit pas être dépassée car la volatilité de CdO est déjà sensible à cette température.

Une autre technique de préparation s'imposait à savoir, la coprécipitation, qui permet d'obtenir des mélanges intimes et homogènes d'oxydes, d'hydroxydes, ou même de phases hydratées ou anhydres.

Nous avons précipité dans certaines conditions l'étain et le cadmium à partir d'une solution des deux ions et avons formé ainsi un composé, l'hydroxystannate de cadmium, qui n'avait jamais été obtenu. La décomposition de cet hydroxyde double a permis de former la première ilménite connue de l'étain IV $CdSnO_3$.

Les hydroxystannates apparaissant comme des phases intermédiaires très intéressantes pour obtenir de nouvelles formes ou de nouveaux composés, nous avons repris l'étude complète des hydroxystannates.

Nous avons mis au point une méthode de précipitation qui conduit à l'obtention d'une phase unique : ces phases précipitées soit hydroxylées, soit hydratées, se sont révélées très réactives au cours de leur évolution thermique.

Nous présentons dans cette thèse uniquement l'étude des conditions de préparation et les résultats de l'examen des phases précipitées, l'évolution thermique de ces phases, les nouveaux oxydes mixtes obtenus ayant fait l'objet de publications citées en référence.

Le premier chapitre est consacré à la mise au point de la méthode de préparation par précipitation contrôlée à partir d'une phase homogène en milieu aqueux : un exemple de mise au point est détaillé dans le cas du composé Sn IV - Pb II.

Le deuxième chapitre expose succinctement les techniques expérimentales et les méthodes de traitement des données de l'expérience : l'attention est portée ici sur les difficultés d'application des méthodes radiocristallographiques connues à l'étude de composés où les cristallites sont de petites dimensions.

L'étude structurale fait l'objet des trois chapitres suivants :

- étude des hydroxystannates isotypes $M^{II}Sn(OH)_6$ où M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Cd : recherche des paramètres cristallographiques, des distances interatomiques et des angles de liaison, situation des hydroxystannates dans la famille des hydroxydes $AB(OH)_6$, existence d'eau encagée.
- étude des cas particuliers présentés par l'hydroxystannate de fer (oxydation) et l'hydroxystannate de cuivre (effet Jahn-Teller).
- étude du composé mixte étain IV - plomb II de type pyrochlore.

Le sixième chapitre contient l'étude magnétique des hydroxystannates d'ions des métaux de transition, Mn, Fe, Co, Ni, Cu : les propriétés magnétiques de ces composés sont expliquées à l'appui de l'approche quantique des susceptibilités faite par Van Vleck dans le modèle du champ cristallin.

CHAPITRE I

MISE AU POINT D'UNE METHODE DE PREPARATION PAR PRECIPITATION "CONTRÔLEE" A PARTIR D'UNE PHASE HOMOGENE

PREPARATION DES HYDROXYSTANNATES

I - PRECIPITATION ET COPRECIPITATION

Les méthodes dites de "coprécipitation" sont souvent employées pour la préparation de composés minéraux lorsque la synthèse par diffusion à l'état solide s'avère difficile, ou lorsqu'il s'agit d'obtenir des composés instables à température moyenne. Ces méthodes de préparation ont été remises à l'honneur pour obtenir des matériaux de haute pureté à grosseur de grains contrôlée, qui puissent répondre aux besoins de l'industrie électronique. Le terme même de coprécipitation n'est pas toujours employé avec un sens qui apparaît clairement et demande à être précisé.

Il y a "coprécipitation" au sens le plus large lorsque deux cations au moins précipitent sans que soit précisée la constitution même du précipité. Ce précipité soumis à l'examen radiocristallographique peut se révéler cristallisé ; s'il ne l'est pas, il y a eu "coprécipitation à l'état amorphe". En fait, il est difficile de conclure par ce seul examen de diffraction X quant à l'organisation réelle à l'échelle atomique : il peut s'agir de phases juxtaposées, ou d'un début d'assemblage des différents cations laissant présumer les possibilités d'organisation à température plus élevée. Si par contre, des cristallites se sont formés et atteignent une taille suffisante pour donner naissance à des phénomènes de diffraction nets, le précipité est alors cristallisé et l'organisation, à l'échelle atomique, peut être celle d'un mélange de phases ou celle d'une phase unique.

A notre avis, ce n'est que dans le premier cas, lorsqu'un mélange de phases existe qu'il faut parler de "coprécipitation". Nous dirons qu'il y a là "coprécipitation au sens strict" : deux phases au minimum précipitent ensemble. Dans certains cas, une seule phase peut être formée à partir d'une solution contenant au moins deux cations : il convient là véritablement de parler de "précipitation" ; ce peut être la précipitation de solution solide, ou d'un composé défini, sel, hydrate, hydroxyde, voire même oxyde (Tableau I).

<table>
<tr><td>Solution</td><td colspan="3">Précipités (constitution d'après les rayons X)</td></tr>
<tr><td>Mélange de deux sels M + M'</td><td>Amorphe</td><td colspan="2">Cristallisé</td></tr>
<tr><td rowspan="3">"Coprécipitation"
(sens large)</td><td rowspan="3">"Coprécipitation à l'état amorphe"</td><td>Mélange de phases</td><td colspan="2">Phase unique</td></tr>
<tr><td rowspan="2">"Coprécipitation" (sens strict)</td><td colspan="2">"Précipitation"</td></tr>
<tr><td>solution solide</td><td>composé défini</td></tr>
</table>

Tableau I - Précipitation et coprécipitation.

Pour illustrer ce tableau, nous citerons quelques travaux à titre d'exemples .

- Stocker et Collongues (1) réalisent une coprécipitation à l'état amorphe lorsqu'ils obtiennent en milieu ammoniacal ou sodique un précipité contenant le zirconium et un élément d'addition, finement divisé et très réactif, précipité qui par pyrolyse conduit à la formation de solutions solides à base de zircone.

- Livage et Mazières (2) réalisent également une co-précipitation à l'état amorphe en versant dans la soude un mélange des sels de zirconium et de magnésium. Ils étudient la structure des coprécipités amorphes et montrent un début d'organisation au sein même du précipité.

- Gallagher et Schrey (3) obtiennent des ferrites de manganèse et de magnésium à cycle carré avec une composition déterminée, à partir de solutions de sulfates des cations divalents de fer, manganèse et magnésium ; ils opèrent de deux façons différentes :

- par précipitation dans une solution de potasse, ils obtiennent un produit amorphe constitué de mélange non cristallisé des oxydes hydratés de fer, manganèse et magnésium et concluent à l'absence de solutions solides.

- ou par précipitation dans l'acide oxalique, et ils obtiennent dans ce cas un précipité cristallisé dont la structure est celle de l'oxalate de fer et dont le paramètre a varié : ces auteurs pensent avoir formé une solution solide, oxalate mixte de fer, manganèse et magnésium, avec une composition convenable pour que le produit de la pyrolyse soit bien le ferrite souhaité.

- Rousset et Paris (4) préparent les solutions solides Cr_2O_3-Fe_2O_3 en décomposant dans des conditions appropriées des oxalates complexes de fer et de chrome.

- Marcilly et Delmon (5) préparent des sels citriques associant plusieurs métaux, précurseurs de phases haute température, qui leur permettent une grande souplesse de composition.

- Comme l'a fait H. Forestier (6) dans un certain nombre de ferrites, A. Michel (7) réalise la précipitation d'un composé unique, la magnétite, par introduction du mélange Fe^{2+} et Fe^{3+} dans une solution bouillante de NaOH.

- Nous-mêmes, nous nous sommes intéressés aux différentes possibilités de précipitation de l'étain et du cadmium. Si, dans une solution de carbonate de sodium, l'on verse sans précaution spéciale une solution de chlorure contenant l'étain IV et le cadmium, on réalise une

"coprécipitation dans le sens large" : le "coprécipité" soumis à l'examen radiocristallographique révèle la présence de carbonate de cadmium uniquement, l'étain s'y trouve sous forme d'oxyde hydraté ou hydroxyde amorphe. C'est là un phénomène que nous désignons sous le nom de "coprécipitation au sens strict". Dans d'autres conditions que nous préciserons ultérieurement, il est possible de "précipiter" l'étain et le cadmium sous forme de phase unique, bien définie et cristallisée, l'hydroxystannate de cadmium.

La formation d'un composé défini est le cas le plus important. En effet, la composition vraisemblablement est homogène à l'échelle du cristallite, et ne risque de varier que faiblement d'un cristallite à l'autre. Le fait que la précipitation ne soit pas quantitative n'a pas d'incidence grave puisque le rapport des éléments est fixé par la nature du composé défini.

II - RAPPEL DE CHIMIE ANALYTIQUE

II.1 - Les complexes en chimie analytique

Un ion solvaté en solution $M(H_2O)_n$ peut former un ion complexe si le coordinat L vient remplacer une ou plusieurs molécules d'eau liées à M

$$M(H_2O)_n + L \rightleftharpoons M(H_2O)_{n-1}\,L + H_2O$$

L'équilibre de complexation est régi par la loi d'action de masse ; de façon schématique :

$$mM + nL \rightleftharpoons M_m L_n$$

$$\left[M_m L_n\right] \Big/ \left[M^m\right]\left[L^n\right] = K_{M_m L_n}$$

où $K_{M_m L_n}$ est la constante thermodynamique de l'équilibre. Mais il est commode, pour les calculs de chimie analytique de ne tenir compte que des concentrations exprimées à des forces ioniques peu élevées

(μ = 0,1 le plus souvent). Les constantes d'équilibre, appelées alors constantes de concentration sont données en fonction des concentrations exprimées en moles/litre, à force ionique constante.

1° - Complexes monomères et polymères

Un complexe de formule générale ML_n est dit monomère. Au complexe monomère le plus simple ML, est associée la constante K_{ML} telle que $K_{ML} = [ML]/[M][L]$. La formation du complexe ML_n peut être considérée comme le résultat des réactions successives du coordinat L se fixant sur l'ion central :

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_1$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad K_2$$

$$\vdots$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \qquad K_n$$

où $K_1 \ldots K_n$ sont les constantes de stabilité correspondant à chaque étape intermédiaire de complexation. On utilise communément le produit de stabilité ou constante de stabilité globale :

$$K^{nL}_{ML_n} = K_1 \cdot K_2 \ldots \cdot K_n \qquad \text{avec}$$

$K^{nL}_{ML_n} = [ML_n]/[M][L]^n$, fonction des concentrations des constituants de la réaction globale

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

Il est commode de définir un nombre moyen de coordinats $\bar{n}$ par ion métallique central. On démontre que $\bar{n}$ ne dépend que de la concentration du coordinat et non de celle de l'ion central.

La formation du complexe polymère $M_m L_n$ correspond à l'équation :

$$mM + nL \rightleftharpoons M_m L_n$$

Pour une valeur de m (2, 3 ...) , n peut prendre plusieurs valeurs. La grandeur $\bar{n}$ définie pour les complexes monomères varie avec la concentration en coordinat, mais aussi avec celle en ion métallique. Cependant, la proportion de complexes polymères en solution décroît toujours avec la dilution. A partir d'une dilution particulière, on constate que, si la concentration $[\bar{M}]$ continue à décroître, le nombre $\bar{n}$ ne dépend plus que de la concentration en coordinat. On dit alors avoir atteint un "mur monomère". Aussi lors de l'hydrolyse d'un ion métallique, il est commode de négliger les complexes polymères possibles dans le cas d'une solution diluée où la concentration totale de l'ion métallique sous toutes ses formes est suffisamment faible. La formation d'un précipité peut être considérée comme le stade final de la formation de complexes polymères où des agrégats d'ions se forment et constituent les éléments constitutifs d'un cristal.

2° - Définition des constantes conditionnelles

Ringbom (8) définit une constante d'équilibre dite "constante conditionnelle" qui en fait n'est pas une constante puisqu'elle dépend des conditions expérimentales ; cependant, elle a l'avantage sur la constante de concentration de tenir compte des réactions secondaires accompagnant la réaction de complexation, telles les réactions d'hydrolyse parasites, les réactions des ions métalliques avec les tampons etc ...

Soit la réaction $M + L \rightleftharpoons ML$

à la constante de stabilité $K_{ML} = [ML] / [M][L]$, est associée la constante conditionnelle définie ainsi

$$K' = K_{M'L'} = [ML] / [M'][L']$$

où $[M']$ désigne non seulement la concentration de l'ion métallique libre mais aussi celle de tout le métal en solution qui n'a pas réagi avec le coordinat. Autrement dit $[M']$ figure la totalité de la concentration en ion métallique dans la solution diminuée de la quantité de métal engagé dans

le complexe ML. Il en est de même pour $[L']$. $K_{M'L'}$ est donc la constante conditionnelle exprimée en tenant compte des réactions parasites de M' et L' ; elle dépend des conditions expérimentales puisque interviennent les concentrations des autres espèces présentes en solution.

Soient α_M et α_L les coefficients de Schwarzenbach (9) α_M et α_L sont définis par les équations :

$$\alpha_M = [M']/[M] \qquad \text{et} \qquad \alpha_L = [L']/[L]$$

Ce sont les "coefficients de réactions parasites" ; ils permettent de chiffrer l'influence de telles réactions.

Si M ne réagit qu'avec L au cours de la réaction de complexation et qu'aucune réaction parasite n'accompagne la réaction de complexation $[M'] = [M]$ et $\alpha_M = 1$.
Par contre si M intervient dans une réaction secondaire

$$\alpha_M > 1$$

La constante conditionnelle s'exprime aisément en fonction des coefficients de Schwarzenbach.

$$\boxed{K_{M'L'} = K_{ML}/\alpha_M \cdot \alpha_L}$$

$\alpha_{M(A)}$ est le coefficient de la réaction du coordinat parasite A sur M.

$\alpha_{L(B)}$ est le coefficient de la réaction du cation parasite B sur L.

$\alpha_{M(A)}$ et $\alpha_{L(B)}$ dépendent des constantes d'équilibre des réactions secondaires de M et A, et L et B respectivement.

Si plusieurs composés A_1, A_2 ... ou B_1, B_2 ... interfèrent, on démontre que les coefficients globaux α_M et α_L sont approximativement égaux aux sommes des coefficients individuels $\alpha_{M(A_1)} + \alpha_{M(A_2)}$ ... etc $\alpha_{L(B_1)} + \alpha_{L(B_2)}$ etc ...

Enfin dans le cas où M et L réagissent pour former non seulement ML mais aussi des complexes acides ou basiques comme MHL ou

MOHL, l'introduction du coefficient $\alpha_{ML(H)}$ ou $\alpha_{ML(OH)'}$ défini de façon analogue au coefficient α_M ou $\alpha_{L'}$ permet de tenir compte de ces réactions parasites.

$$\alpha_{ML} = \frac{[(ML)']}{[ML]} \quad \text{avec} \quad [(ML)'] = [ML] + [MHL]$$
$$\text{ou} \quad [ML] + [MOHL]$$

α_{ML} dépend de la constante d'équilibre de la réaction de ML avec les ions H ou OH respectivement.

La constante conditionnelle $K_{M'L'(ML)'}$ par définition est égale à $K_{M'L'(ML)'} = \frac{[(ML)']}{[M'][L']}$ et se trouve ainsi modifiée

$$\boxed{K_{M'L'(ML)'} = [\alpha_{ML}/\alpha_M \cdot \alpha_L] K_{ML}}$$

3° - Applications

Une application des plus courantes est l'action des ions H^+ sur divers complexants ; $\alpha_{L(H)}$ dépend des constantes d'équilibre des complexes parasites ; si L est l'EDTA par exemple (H_4Y) :

on a alors $[L'] = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y]$.

Les valeurs de $\alpha_{L(H)}$ pour différents L tels l'EDTA, l'EGTA, le NITA etc ... ont été calculées en fonction du pH. Elles permettent la comparaison, à un pH donné, de l'action de divers ligands sur un métal particulier.

De même de nombreux ions métalliques s'hydrolysent dans les solutions même acides et forment des complexes hydroxydes assez stables où il est intéressant de connaître le coefficient $\alpha_{M(OH)}$. Ces valeurs sont calculées là aussi, pour de nombreux éléments en fonction du pH.

Il est possible alors de calculer pour une expérience donnée, la valeur de la constante conditionnelle d'un équilibre à partir de la constante

de stabilité et des coefficients α parasites. Il suffit pour éviter la formation de complexes polymères d'opérer en solution suffisamment diluée afin que le complexe monomère prédomine.

Ces considérations ne sont valables que lorsque l'équilibre est rapidement atteint. Or bien souvent les perturbations sont d'origine cinétique, du fait par exemple de la lenteur de certaines réactions.

II. 2 - Complexes et précipitation - Réactions de "complexation"

La suppression d'une réaction d'un ion métallique par l'addition dans le milieu d'un agent complexant, s'exprime en disant que l'ion est "sequestré" ou "masqué". Ainsi par formation de complexes, il est possible d'éviter certaines réactions d'ions métalliques, par exemple des réactions de précipitation.

Pour empêcher une réaction de précipitation de se produire, il faut ajouter dans le milieu un composé susceptible de réagir avec l'un des constituants qui s'engagerait dans le précipité. Cette addition a pour effet d'augmenter le produit de solubilité "conditionnel".

Soit S le produit de solubilité d'un composé ML :

$$S = \left[M\right]_j \cdot \left[L\right]_i$$

Le produit de solubilité conditionnel est :

$$S' = \alpha^{j}_{M(A)} \cdot \alpha^{i}_{L(B)} \cdot S$$

α sont les coefficients de Schwarzenbach que nous avons définis précédemment.

$\alpha_{M(A)}$ = coefficient de la réaction de M avec l'agent complexant A

$\alpha_{L(B)}$ = coefficient de la réaction de L avec l'agent complexant B

L'effet est d'autant meilleur que le complexe formé est plus stable.

A. Ringbom admet qu'un produit de solubilité conditionnel de l'ordre de 10^{-2} correspond à une réaction masquée tandis que pour une valeur inférieure à 10^{-7} la précipitation est quantitative (dans le cas de composés 1 : 1).

La connaissance des constantes de stabilité des complexes formés par divers coordinats, permet le calcul des coefficients α et l'évaluation des produits S'. Les prévisions de réactions de précipitation ou de solubilité deviennent aisées, et présentent l'avantage considérable de tenir compte de l'ensemble des réactions parasites qui peuvent intervenir dans un milieu donné. Mais il nous faut noter là aussi, que ces considérations supposent les équilibres atteints rapidement.

III - METHODE DE PREPARATION PAR PRECIPITATION "CONTROLEE" A PARTIR D'UNE PHASE HOMOGENE

III. 1 - Introduction

La synthèse d'hydroxydes doubles de l'étain et de métaux divalents, en phase unique, nécessite l'introduction de deux ions qui doivent réagir l'un sur l'autre, dans le même milieu, sous les mêmes conditions, en évitant toute réaction parasite de chacun d'eux pris individuellement.

Dans ce but, nous avons cherché à réaliser une phase homogène, par l'emploi de la complexation. L'intérêt en est double :

- comme les deux ions pris séparèment sont solubles, les risques de précipitations parasites en principe, sont évités.

- il est possible pour obtenir le composé désiré d'opérer une précipitation "contrôlée" à partir de cette phase homogène, en modifiant certaines caractéristiques de la solution.

Les avantages d'une telle méthode sont bien connus en chimie analytique : le réactif précipitant est libéré dans le milieu même au moment de son emploi ; de ce fait, les effets de concentration nuisibles des méthodes de précipitation classique sont évités. Il est possible de

ralentir la génération du réactif précipitant et de contrôler ainsi les vitesses de nucléation et de croissance des cristallites, en agissant sur les facteurs qui influencent les équilibres réalisés dans le milieu.

La méthode de synthèse d'un hydroxystannate de métal divalent comprend deux opérations :

- réalisation d'une solution homogène contenant M^{II} à un pH où l'étain est soluble sous forme d'anions $Sn(OH)_6^{2-}$.

- précipitation d'un composé mixte étain-métal divalent en évitant toute réaction parasite.

III. 2 - Conditions d'existence d'une phase homogène

1° - Etude de la solubilité des ions métalliques à précipiter

Cette étude est conduite pour chaque ion, en fonction du pH, en présence de différents agents complexants à une concentration donnée.

a) méthodes d'étude

- méthode d'approche : elle utilise les résultats expérimentaux cités dans la bibliographie. Elle consiste en l'évaluation du produit de solubilité conditionnel d'un ion métallique en fonction du pH, en présence d'un ligand donné dont la concentration totale est connue. Les coefficients calculés de Schwarzenbach tiennent compte des réactions possibles dans le milieu. Cette méthode simple a l'avantage de permettre un tri rapide de coordinats pouvant convenir dans un certain domaine de pH. Mais le calcul devient laborieux si l'on fait intervenir les variations de force ionique ou de température, ce qui enlève toute efficacité à la méthode. Il devient impossible si les constantes de stabilité des complexes ne sont pas connues ou les équilibres en solution non atteints. Les valeurs reportées dans ce travail correspondent généralement à une force ionique de 0, 1, et sont des approximations suffisantes à force ionique plus élevée. Une nouvelle évaluation du produit S' en fonction du pH est nécessaire pour toute nouvelle concentration du ligand.

- méthode directe expérimentale : elle consiste en l'étude du comportement des ions qui doivent réagir ; elle permet de tenir compte des questions de cinétique, de l'effet de concentration des réactifs, de la température. Des essais de précipitation sont effectués à une température donnée : le pH de début de précipitation est relevé et sa valeur est portée sur un diagramme pH-concentration en coordinat. Nous avons effectué les mesures de pH, à $\pm \frac{1}{10}$ unité pH près, à l'aide d'un pH-mètre "Metrohm" E 353 B, équipé d'un correcteur de température et d'une électrode combinée, électrode indicatrice de verre et électrode de référence au calomel. La membrane de verre de l'électrode est constituée par une qualité de verre spéciale pour milieu basique (verre au lithium) et résistant à des températures de l'ordre de 100°C : la correction de pH pour une telle électrode ne devient appréciable qu'au dessus de pH = 13 et atteint 2/10 unité pH à pH = 14 ; nous n'en avons pas tenu compte. L'analyse des diagrammes ainsi construits donne les conditions de solubilité des ions étudiés.

b) analyse de la stabilité de l'étain + 4 en solution

La chimie analytique fournit peu de renseignements sur les équilibres de l'étain en solution. Sn^{4+} existe en milieu très acide et précipite, dès que le pH augmente, sous forme d'hydroxyde $Sn(OH)_4$, gel adsorbant des molécules d'eau ($S \simeq 10^{-56}$).

L'équilibre $Sn(OH)_4 + 2\ H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_6^{2-} + 2\ H^+$ $\qquad K = 10^{-32}$

permet la dissolution en milieu basique.

Les complexes sont instables : les constantes d'équilibre sont inconnues. Seule la méthode expérimentale peut apporter les renseignements nécessaires.

Les essais ont été réalisés à partir de solutions contenant 20 ml de stannate de sodium $Na_2Sn(OH)_6$ $\frac{M}{2}$, auxquelles on ajoute des quantités croissantes de complexant. Pour chacun des essais caractérisés par une certaine concentration de complexant, on fait varier le pH par addition d'un acide concentré goutte à goutte jusqu'à ce que la précipitation

ait lieu. Le diagramme est ainsi tracé point par point en notant le pH de début de précipitation, à température constante. L'étude faite en milieu basique, n'est pas poursuivie vers les milieux acides, où il y a redissolution des hydroxydes.

Ces expériences ont été conduites en présence des trois ligands : l'ammoniac, l'acide nitrilotriacétique ou NITA, l'acide éthylène diamine tétracétique ou EDTA.

Les figures 1, 2, 3, représentent les résultats de notre étude de la solubilité de l'étain + 4, ainsi que ceux relatifs à trois divalents différents, respectivement pour chacun des trois complexants. L'influence de la température apparaît sur les diagrammes 2 et 2 bisrésumant les expériences conduites à 20° et à 80°, en présence de NITA. L'examen de ces figures montre que :

- en présence d'ammoniac (fig. 1), quelle que soit sa concentration, l'étain précipite pour des pH inférieurs à 11, 5 à la température ambiante. A pH supérieur à 11, 5 , l'étain est soluble sous forme d'anions $Sn(OH)_6^{2-}$. La précipitation d'hydroxyde est évitée non par la présence d'ammoniac, mais par celle des anions hydroxydes OH^- selon l'équilibre :

$$\left[Sn(OH)_6\right]^{2-} \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + 2(OH)^-.$$

- en présence de NITA, à la température ambiante (fig. 2) la limite de solubilité de l'étain recule depuis pH = 11, 5 lorsque la concentration de NITA est nulle jusqu'à 11 si le complexe, 1/1 probablement, est formé. Si la quantité de NITA augmente au-delà de la concentration 1/1, la limite de solubilité recule encore jusqu'à 10, 5. Il semble bien là qu'il y ait complexation par les ions NITA. A 80°, (fig. 2 bis), l'étain précipite à pH inférieur à 10, 3 pour toute quantité de NITA.

- en présence d'EDTA (fig. 3) , les résultats sont analogues à ceux observés en présence d'ammoniac : précipitation à pH inférieur à 11, 5.

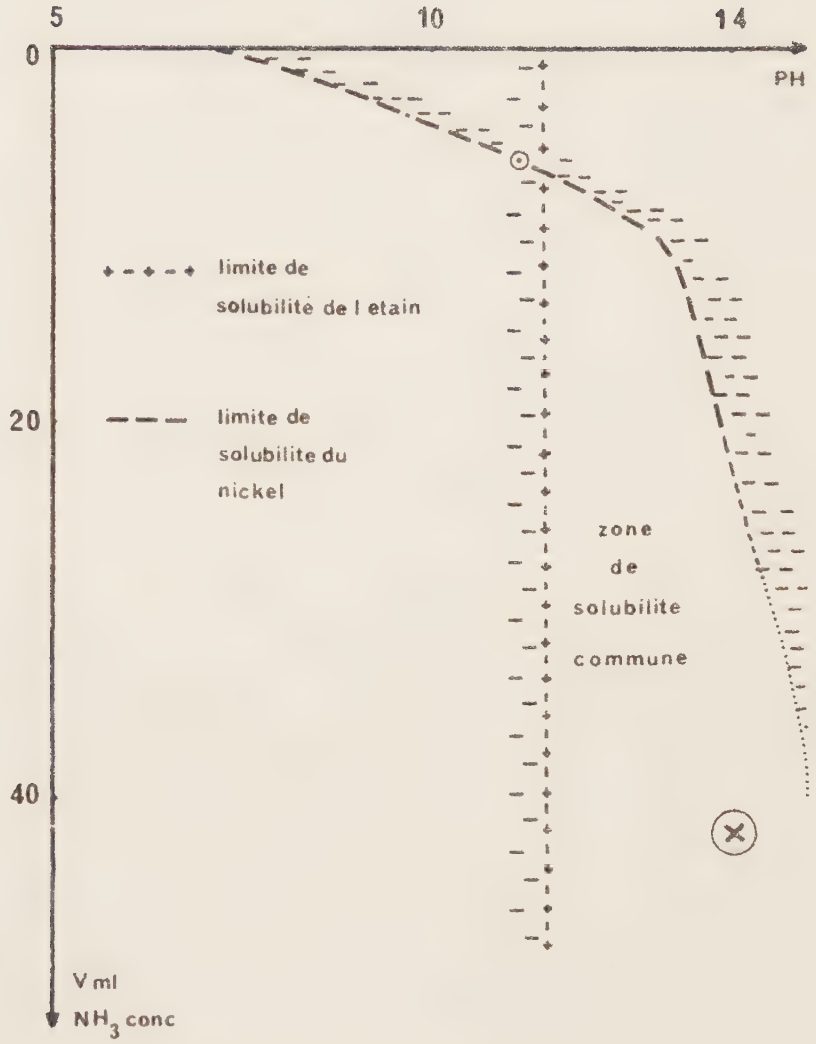


Fig 1 Limite de solubilité de

l'étain +4 et du nickel +2

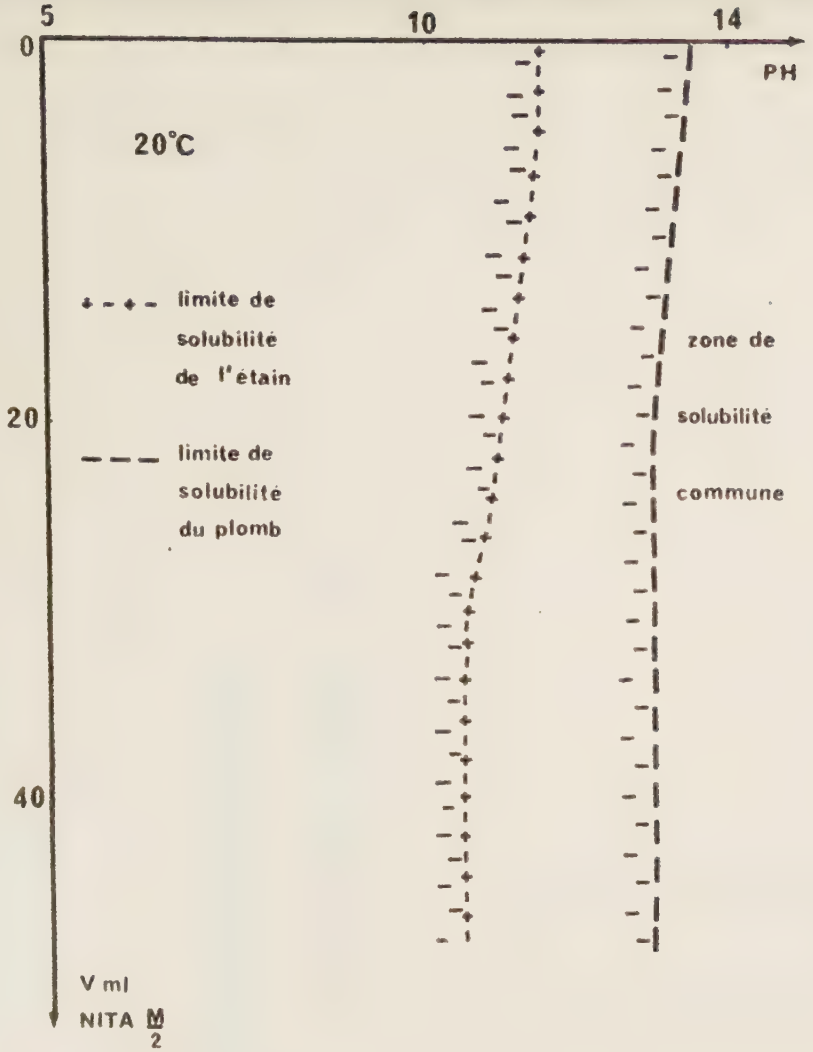


Fig 2 Limite de solubilité de l'étain +4 et du plomb +2 à 20°C

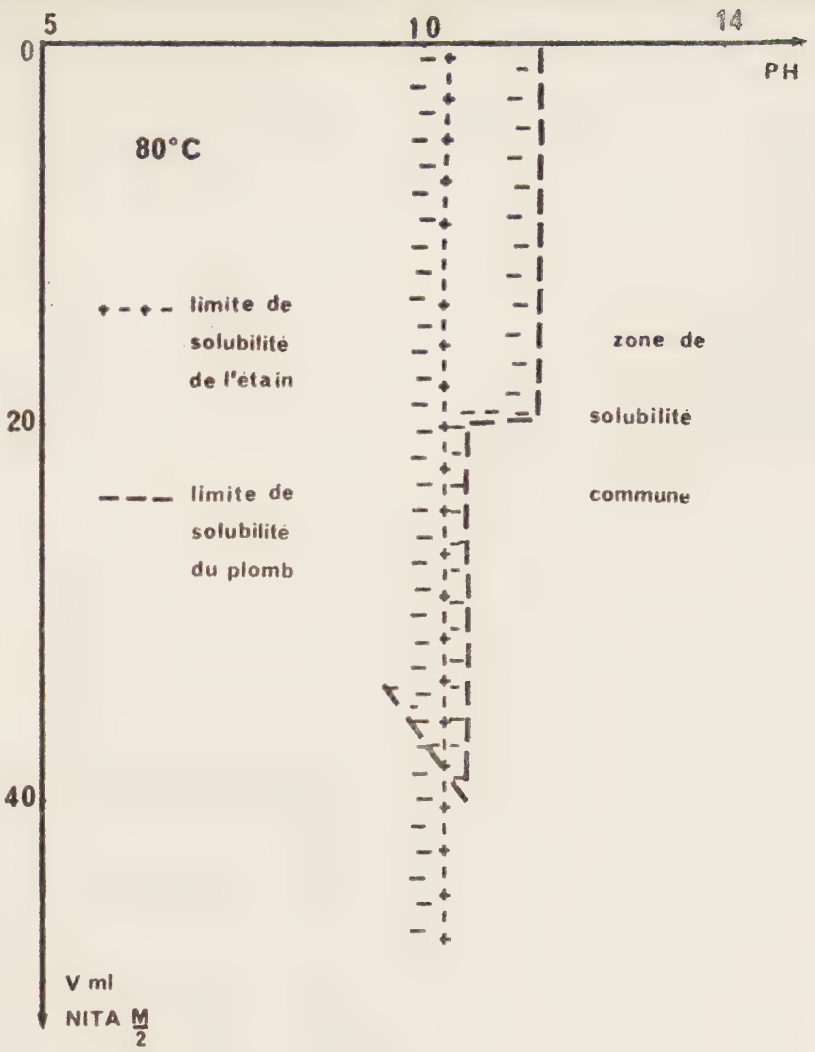


Fig 2bis Limite de solubilité de l'étain +4 et du plomb +2 à 80°C

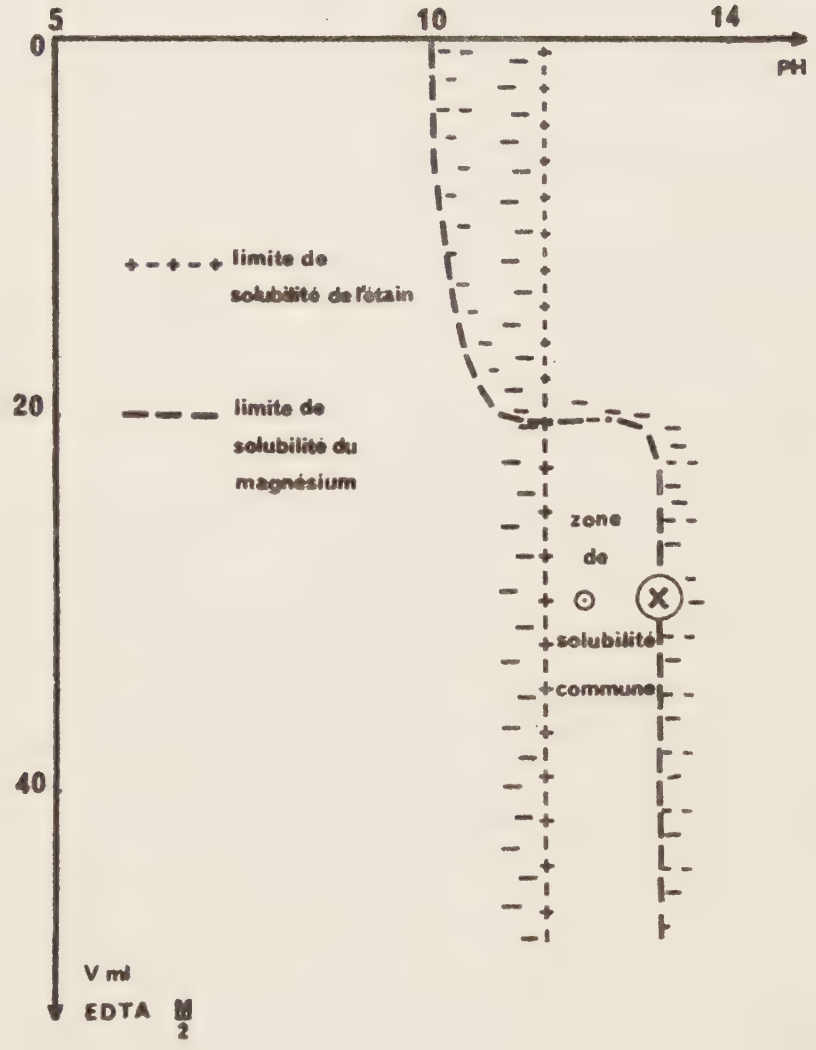


Fig 3 Limite de solubilité de

l'étain +4 et du magnésium +2

c) analyse de la stabilité des ions métalliques divalents en solution

En vue de la synthèse des hydroxystannates , nous avons étudié le comportement des divalents suivants : Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb. Nous exposerons les résultats relatifs à trois d'entre eux , le nickel, le plomb et le magnésium, chacun étant employé en présence d'un ligand différent, successivement l'ammoniac, le NITA et l'EDTA.

- le nickel - en présence d'ammoniac : rôle de la concentration en complexant.

A pH suffisamment élevé, le nickel précipite sous forme d'hydroxyde $Ni(OH)_2$:

$$Ni(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2\ CH^- \qquad \text{avec } S = 10^{-14,3}$$

et peut aussi former un complexe hydroxydé $NiOH^+$

$$Ni^{2+},\ H_2O \rightleftharpoons Ni\ OH^+ + H^+ \qquad \text{avec } K = 10^{-9,3}$$

En présence d'ammoniac, il y a formation d'une série de complexes amminés jusqu'au complexe hexamminé : $Ni(NH_3)_n^{2+} \rightleftharpoons NH_3 + Ni(NH_3)_{n-1}^{2+}$

Les constantes de stabilité globales sont respectivement :

$\beta_1 = 10^{2.75}$ $\beta_2 = 10^{4.95}$ $\beta_3 = 10^{6.64}$ $\beta_4 = 10^{7.79}$ $\beta_5 = 10^{8.5}$
$\beta_6 = 10^{8.49}$

Considérons l'influence de l'ammoniac et des ions hydroxydes sur la précipitation de $Ni(OH)_2$. Les valeurs du produit de solubilité conditionnel S' en fonction du pH, rassemblées dans le tableau 2 sont calculées à partir de S et des coefficients $\alpha(Ni, OH^-)$ et $\alpha(Ni, NH_3)$ pour deux concentrations différentes en complexant. Les coefficients $\alpha(Ni, NH_3)$ sont calculés en fonction du pH, lorsqu'on tient compte de la réaction $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$.

Tableau 2 - Variation du produit de solubilité conditionnel de l'hydroxyde de nickel en présence d'ammoniac.

pH	≤ 7	8	9	10	11	≥ 12
$\alpha_{(Ni, OH^-)}$			$10^{0.1}$	$10^{0.7}$	$10^{1.6}$	
	concentration totale $(NH_3)' = 1$					
$\alpha_{(Ni, NH_3)}$	$\leq 10^{2.8}$		$10^{6.3}$	$10^{8.3}$	$10^{8.8}$	$10^{8.8}$
S'		$10^{-11.5}$	10^{-8}	$\simeq 10^{-6}$	$\simeq 10^{-5.5}$	$10^{-5.5}$
	concentration totale $(NH_3)' = 10$					
$\alpha_{(Ni, NH_3)}$	$\leq 10^{2.8}$	$10^{6.3}$	$10^{10.7}$	$10^{13.9}$	$10^{14.5}$	$10^{14.5}$
S'	$10^{-11.5}$	10^{-8}	$10^{-3.6}$	$\simeq 10^{-0.4}$	$\simeq 10^{0.2}$	$10^{0.2}$

Si $(NH_3)' = 1$, la précipitation de $Ni(OH)_2$ n'est plus quantitative au-dessus de pH = 9, mais il est clair que, quel que soit le pH la complexation des ions Ni^{2+} n'est pas totale. La précipitation dépendra, à un pH donné, de la concentration des ions nickel. Par contre, si on emploie de l'ammoniac dix fois plus concentré, dès que le pH est supérieur à 9, les ions Ni^{2+} sont totalement masqués par le complexant. Le rôle des ions hydroxydes en tant que complexant est négligeable devant celui de l'ammoniac. Notons que ces calculs sont approchés puisque aucune correction due aux variations de force ionique n'a été faite.

La courbe représentant la limite de solubilité du nickel sur la figure 1 a été tracée à partir de solutions contenant 20 ml de $Ni(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O $\frac{M}{2}$. La quantité d'ammoniac ajoutée augmente d'un essai à l'autre ; les variations de pH sont obtenues par addition goutte à goutte de soude concentrée. En l'absence d'ammoniac, la précipitation s'effectue dès pH 7 ; il est nécessaire d'ajouter au nickel une quantité d'ammoniac importante (la concentration du réactif concentré est d'environ 15 M) pour qu'il n'y ait précipitation qu'à pH = 13. Enfin en présence d'un gros excès (40 cc) on note encore un phénomène de précipitation à un pH supérieur à 14 non mesurable, puis ensuite la complexation des ions Ni^{2+} est totale.

Comparons les résultats fournis par ces deux méthodes d'étude de solubilité :

1. lorsque $(NH_3)' = 1$. Cette concentration est réalisée en solution pour $V_{NH_3} = 6$ ml, ajoutés à la prise d'essai de nickel. Les ions Ni^{2+} sont dans ce cas présent à la concentration $10^{-0.4}$. Dans de telles conditions, l'évaluation du produit $(Ni)'(OH^-)^2$ est $10^{-6.4}$ à pH 11 et $10^{-5.4}$ à pH 11,5. Or à partir de pH 11 $S' = 10^{-5.5}$ (tableau 2). D'où à pH 11, 5 S' est juste dépassé. Le nickel doit précipiter de la solution. Lorsque l'on fait l'expérience, que l'on mesure le pH d'une solution contenant 20 ml de sel de nickel $\frac{M}{2}$ et 6 ml de NH_3 concentré, on note le début de précipitation de l'hydroxyde de nickel à pH = 11, 2 (⊙: point du diagramme 1).

2. lorsque $(NH_3)' = 10$. Ceci est réalisé lorsque le volume NH_3 est supérieur à 40 ml. La concentration en ion Ni^{2+} est voisine de $10^{-0,2}$. La valeur la plus élevée du produit $(Ni^{2+})'(OH^-)^2$ ne dépasse pas $10^{-0,2}$ pour pH = 14. Or S' est de l'ordre de $10^{0,2}$ dès pH 11, donc S' n'est pas dépassé. Les ions Ni^{2+} sont totalement masqués. L'expérience a bien montré que Ni^{2+} ne précipite pas à partir de telles solutions (ⓧ : point du diagramme 1).

L'accord est tout-à-fait satisfaisant entre les deux méthodes.

- le plomb - en présence de NITA : rôle de la température.

Le plomb précipite sous forme d'hydroxyde $Pb(OH)_2$ dès que le pH est suffisamment élevé (7, 5 environ en solution 10^{-2} M)

$$Pb(OH)_2 \downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,OH^-$$

Le produit de solubilité S est de $10^{-15,8}$.

En milieu plus basique, (pH = 13 environ), il se redissout :

$$Pb(OH)_2 \downarrow \rightleftharpoons PbO_2H^- + H^+ \qquad K = 10^{-15}$$

et peut former un complexe hydroxydé $PbOH^+$:

$$Pb^{2+}, H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad K = 10^{-8,8}$$

L'acide nitrilotriacétique ou NITA forme avec le plomb un complexe 1/1 [Pb, NITA] dont la constante de stabilité est $10^{11,8}$. Les valeurs de S' (tableau 3) traduisent l'influence du NITA et des ions hydroxydes sur la précipitation de l'hydroxyde $Pb(OH)_2$. Elles ont été calculées à partir de S et des coefficients $\alpha(Pb, OH^-)$ et $\alpha(Pb, NITA)$ en fonction du pH, pour $(NITA)' = 0,1$. Au-delà de pH 13, l'influence des ions OH^- comme agents complexants devient prépondérante. Au-dessus de pH 10, la précipitation de $Pb(OH)_2$ n'est plus quantitative, et il faut atteindre un pH supérieur à 13 et voisin de 14 pour que la complexation soit efficace.

Les essais de solubilité sont réalisés à partir de solutions contenant 20 ml de $Pb(NO_3)_2$ $\frac{M}{2}$ et 100 ml de NaOH N. La quantité de

pH	< 7	10	12	13	14
$\alpha_{(Pb, OH^-)}$	< 1	$10^{2,7}$	$10^{7,4}$	$10^{10,7}$	$10^{13,4}$
$\alpha_{(Pb,NITA)}$ pour $(NITA)' = 0,1$	$< 10^{7,7}$	$10^{10,3}$	$10^{10,4}$	$(10^{10,7})$	$(10^{13,4})$
S'	$< 10^{-8}$	$10^{-5,5}$	$10^{-5,4}$	$10^{-4,7}$	10^{-2}

Tableau 3 - Variation du produit de solubilité conditionnel de l'hydroxyde de plomb en présence de NITA.

NITA $\frac{M}{2}$ ajoutée varie d'un essai à l'autre. L'addition d'un acide concentré goutte à goutte entraîne la précipitation de l'hydroxyde. Les diagrammes 2 et 2 bis sont ainsi tracés en notant pour des concentrations différentes de NITA le pH de début de précipitation, respectivement à 20° et 80°. A la température ambiante, le plomb n'est plus soluble à un pH inférieur à 13, 6 en l'absence de NITA. En présence de NITA, le plomb reste en solution sous forme de complexe 1/1 jusqu'à pH = 13. Il n'est pas possible d'étudier en-deça de pH = 13 la zone de stabilité du plomb. L'accord est assez bon entre les deux méthodes.

A 80°, et en l'absence de NITA, la zone de stabilité s'étend jusqu'à pH 11, 5. Pour une concentration en NITA telle que le complexe 1/1 se forme, il n'y a début de précipitation qu'à pH = 10, 6. Enfin lorsque le NITA est en quantité double de celle du plomb, ce qui correspond à un complexe hypothétique $\left[Pb, (NITA)_2\right]$, la précipitation est totalement évitée pour toute valeur de pH.

Le rôle que joue la température est essentiel. Son importance lors de la précipitation d'un composé mixte rend indispensable la connaissance du comportement des ions lorsque varie ce paramètre.

- le magnésium - en présence d'EDTA

Le magnésium précipite en milieu basique sous forme d'hydroxyde $Mg(OH)_2$

$$Mg(CH)_2 \downarrow \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\ OH^-$$

le produit de solubilité S est $10^{-10,4}$ pour une force ionique de 0,1.
Il peut également former un complexe hydroxydé suivant le schéma :

$$Mg^{2+}, H_2O \rightleftharpoons MgOH^+ + H^+ \qquad \text{avec } K = 10^{-11,5}$$

En présence d'EDTA, le complexe $\left[Mg, EDTA\right]$ formé est caractérisé par une constante de stabilité de $10^{8,7}$.

Dans le tableau 4, sont rassemblées les valeurs du produit de solubilité conditionnel de l'hydroxyde $Mg(OH)_2$, calculées à partir du produit de solubilité S et des coefficients α de Schwarzenbach, lorsque la concentration d'EDTA est de 0,1. Pour une telle concentration de complexant, il n'est pas possible d'éviter totalement la précipitation de $Mg(CH)_2$ à pH $>$ 8.

A un pH donné, la précipitation dépendra essentiellement des concentrations respectives du magnésium et de l'EDTA : ainsi à pH 12 , si la concentration (EDTA)' est de 0.1 , $S' = 10.^{-3,1}$ et par suite les ions Mg^{2+} ne précipiteront que si leur concentration est de l'ordre de 10 ; ils seront d'autant mieux masqués que leur concentration sera inférieure à cette valeur. Mais à pH 13, toujours pour (EDTA)' = 0.1, il suffit que les ions Mg^{2+} atteignent une concentration de 0.1 pour que précipite $Mg(CH)_2$.

La courbe de solubilité des ions magnésium a été tracée (fig. 3) à partir d'essais mettant en jeu 20 ml de $MgSO_4, 7\ H_2O$ $\frac{M}{2}$ auxquels sont ajoutées des quantités successivement croissantes d'EDTA $\frac{M}{2}$. L'addition de soude concentrée goutte à goutte provoque la précipitation dès que le pH atteint une certaine valeur. En l'absence d'EDTA, le magnésium précipite à partir de pH = 10. Il faut que la concentration en EDTA soit telle que le complexe 1/1 $\left[Mg, EDTA\right]$ se forme pour que la limite de solubilité se

Tableau 4 - Variation du produit de solubilité conditionnel de l'hydroxyde de magnésium en présence d'EDTA.

pH	< 7	8	9	10	11	12	≥ 13
$\alpha_{(Mg, OH^-)}$					$10^{0.1}$	$10^{0.5}$	$10^{1.3}$
$\alpha'_{(Mg, EDTA)}$ pour (EDTA)' = 0.1	$< 10^{2.3}$	10^{4}	$10^{5.6}$	$10^{6.6}$	$10^{7.2}$	$10^{7.3}$	$10^{7.3}$
S'	$< 10^{-8.1}$	$10^{-6.4}$	$10^{-4.8}$	$10^{-3.8}$	$\simeq 10^{-3.2}$	$\simeq 10^{-3.1}$	$\simeq 10^{-3.1}$

situe à pH = 13.

Les hypothèses de calcul ayant servi à l'établissement du tableau 4 se trouvent satisfaites lorsque le volume d'EDTA est de 30 ml, la concentration en Mg^{2+} est alors de $10^{-0,7}$. A pH = 12 , le point représentatif du diagramme 3 (⊙) est à l'intérieur de la zone de solubilité. A pH 13, le point représentatif (⊗) se trouve sur la limite de solubilité du magnésium. L'accord entre les deux méthodes est ici très bon.

2° - Conditions de solubilité communes à l'étain et à l'ion métallique choisi pour la synthèse de l'hydroxystannate.

Les conditions dans lesquelles peut exister une phase homogène où étain IV et métal divalent soient solubles, se déduisent des essais précédents.

a) étain et nickel (fig. 1)

Le pH étant au moins de 11, 5 pour que l'étain soit soluble sous forme $Sn(OH)_6^{2-}$, une quantité d'ammoniac de 7 ml environ est indispensable pour que le nickel soit en solution : la concentration d'ammoniac est alors en léger excès par rapport à celle donnée par la stoechiométrie du complexe $\left[Ni(NH_3)_6\right]^{2+}$.

Les conditions à réaliser sont :

$pH > 11,5$

$\left[NH_3\right] > 6\left[Ni^{2+}\right]$, dépend de la valeur du pH choisi.

b) étain et plomb (fig. 2 et 2 bis)

A froid (fig. 2), la zone de solubilité commune est imposée par celle du plomb. Le pH supérieur à 13, 6 en l'absence de complexant, peut approcher 13 si la quantité de NITA est suffisante pour qu'il y ait complexation.

A chaud (fig. 2 bis), les limites de la zone de solubilité commune sont celles du plomb jusqu'à ce que la concentration en NITA atteigne une valeur correspondante à la formation du complexe $\left[Pb(NITA)_2^-\right]$. Au-delà, c'est l'étain qui limite les possibilités d'étendre la zone de solubilité commune. A 80° les conditions à réaliser sont :

$pH > 11,5$ si $\left[NITA^-\right] = 0$

$pH \sim 10,6$ si $\left[NITA^-\right] = \left[Pb^{2+}\right]$

$pH > 10,3$ si $\left[NITA^-\right] > 2\left[Pb^{2+}\right]$

L'ordre de grandeur de la concentration $\left[NITA^-\right]$ ne tient pas compte de la réaction possible Sn^{4+}-NITA.

c) étain et magnésium (fig. 3)

Les conditions minima à respecter pour qu'il y ait solubilité des deux ions sont pH = 11,5 et $\left[EDTA^{4-}\right] = \left[Mg^{2+}\right]$; l'étain est alors stable sous sa forme anionique $Sn(OH)_6^{2-}$ et le magnésium forme avec l'EDTA le complexe $\left[Mg, EDTA^{2-}\right]$.

Les conditions de solubilité commune sont ainsi définies :

$\left[EDTA^{4-}\right] > \left[Mg^{2+}\right]$

$11,5 < pH < 13$

Une étude des conditions de solubilité comparable à celle que nous venons de décrire pour le nickel, le plomb et le magnésium en présence d'étain, est indispensable lorsqu'un autre ion métallique est choisi. L'emploi des méthodes décrites conduit à des résultats qui dépendent essentiellement du divalent et du complexant utilisé.

III. 3 - Précipitation "contrôlée" d'une phase mixte étain IV-divalent M II

1° - Principes de préparation

Un point quelconque choisi dans la zone de solubilité commune du diagramme correspond à un pH et à une concentration d'agent complexant qui conviennent à la précipitation de Sn^{IV} et M^{II}. Les réactions parasites de l'étain ou de l'ion M^{II} sont évitées de façon efficace. Toute précipitation réalisée à partir d'une telle solution si elle se produit, ne peut conduire qu'à un composé mixte étain IV-divalent.

En fait, la détermination des meilleures conditions de préparation n'est pas simple. Les difficultés principales proviennent de la mauvaise connaissance des données thermodynamiques et des phénomènes cinétiques :

- le fait que l'on ne connaisse pas le produit de solubilité du composé à préparer : un compromis est à trouver entre une complexation imparfaite et une complexation trop forte où toute réaction de précipitation d'un composé mixte ne puisse plus avoir lieu.

- les facteurs cinétiques de la précipitation déterminent la grosseur atteinte par les cristallites ; leur rôle est difficile à étudier. De façon empirique , il est possible de se rendre compte du rôle de la complexation sur ces facteurs : suivant son degré d'efficacité, elle permet de libérer les cations au cours de la précipitation en contrôlant les vitesses de nucléation et de croissance des germes, et a généralement pour effet de ralentir la formation des germes pour favoriser leur croissance. Enfin la température en accroissant toutes les vitesses, le temps d'agitation pendant lequel l'échange est incessant entre ions de la solution et précipité sont deux facteurs prépondérants dont nous avons tenu compte de façon empirique.

La préparation d'un composé est mise au point par des séries d'essais systématiques où les facteurs nature du complexant, concentration , pH , température, temps, sont étudiés successivement :

1ère série d'essais :

- les solutions initiales sont des solutions de stannate de sodium $\frac{M}{2}$ et celles d'un sel de divalent à la même concentration.

- le choix du complexant est fait rapidement par un calcul de prévision de solubilité.

- la température est fixée à l'ambiante ; un point de la zone homogène du diagramme de solubilité à l'ambiante a pour coordonnées des valeurs de pH et une concentration de complexant déterminées. La quantité correspondante de complexant est versée dans la solution de divalent. Le pH de chacune des solutions étain et divalent complexé est alors fixé au pH retenu. On verse goutte à goutte la solution de divalent maintenue à l'état de complexe dans la solution d'étain IV. (Le volume global de solution est amené généralement à 100 ml). Le pH du mélange est vérifié et corrigé si besoin.

- le temps d'agitation varie d'un essai à l'autre de 1 à 12 heures environ.

Les précipités que l'on obtient au cours de ces différents essais sont filtrés, lavés par dispersion par une solution de soude diluée, puis à l'alcool. Ils sont ensuite séchés sous vide primaire, puis soumis à l'analyse radiocristallographique qui permet rapidement de conclure à la présence ou l'absence de phase cristallisée et d'apprécier l'état de cristallisation. Il est clair que rarement une première série d'essais ainsi réalisés donne un produit satisfaisant. D'où d'autres séries sont effectuées.

2ème série d'essais :

- Pour le même complexant, et toujours à l'ambiante, un nouveau couple de valeurs de pH-concentration en ligand est retenu. en déplaçant le point représentatif à l'intérieur de la zone commune de solubilité ; le temps d'agitation varie d'un essai à l'autre. Suivant les résultats de l'analyse cristallographique on peut soit refaire une série analogue à celle-ci, mais correspondant à un nouveau choix des valeurs pH-concentration en ligand , soit passer à une 3ème série d'essais.

3ème série d'essais :

- une nouvelle température d'expérience est choisie.

- le pH et la concentration de ligand sont les coordonnées d'un point de la zone homogène de solubilité existant à la température fixée. Chaque solution étain d'une part, divalent complexé d'autre part, est amenée avant mélange, à la température et au pH choisis.

- on fait varier le temps d'agitation.

Suivant les résultats obtenus à cette température, il sera peut-être utile de se déplacer à l'intérieur de la zone homogène de solubilité pour réaliser une série analogue.

Séries d'essais suivantes :

- on fera varier la température : pour chaque température fixée, on choisira les paramètres pH-concentration en coordinat d'après les diagrammes de solubilité établis à la température voulue , puis on agira sur le temps d'agitation.

- on changera la nature du complexant et pour tout nouveau complexant, la suite des essais sera effectuée comme il vient d'être décrit par choix successif de la température, des couples de valeurs pH-concentration en ligand, temps d'agitation.

- quelques essais ont aussi été effectués en modifiant la dilution du milieu réactionnel.

2° - Applications à la préparation des composés de l'étain

La méthode de préparation décrite est appliquée à la précipitation des composés de l'étain et d'un des dix ions métalliques suivants : magnésium, calcium, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, plomb et cadmium.

Les conditions opératoires dépendent de la nature des différents cations. Suivant le choix du cation, le facteur de préparation prépondérant pour obtenir un produit satisfaisant, peut être le complexant

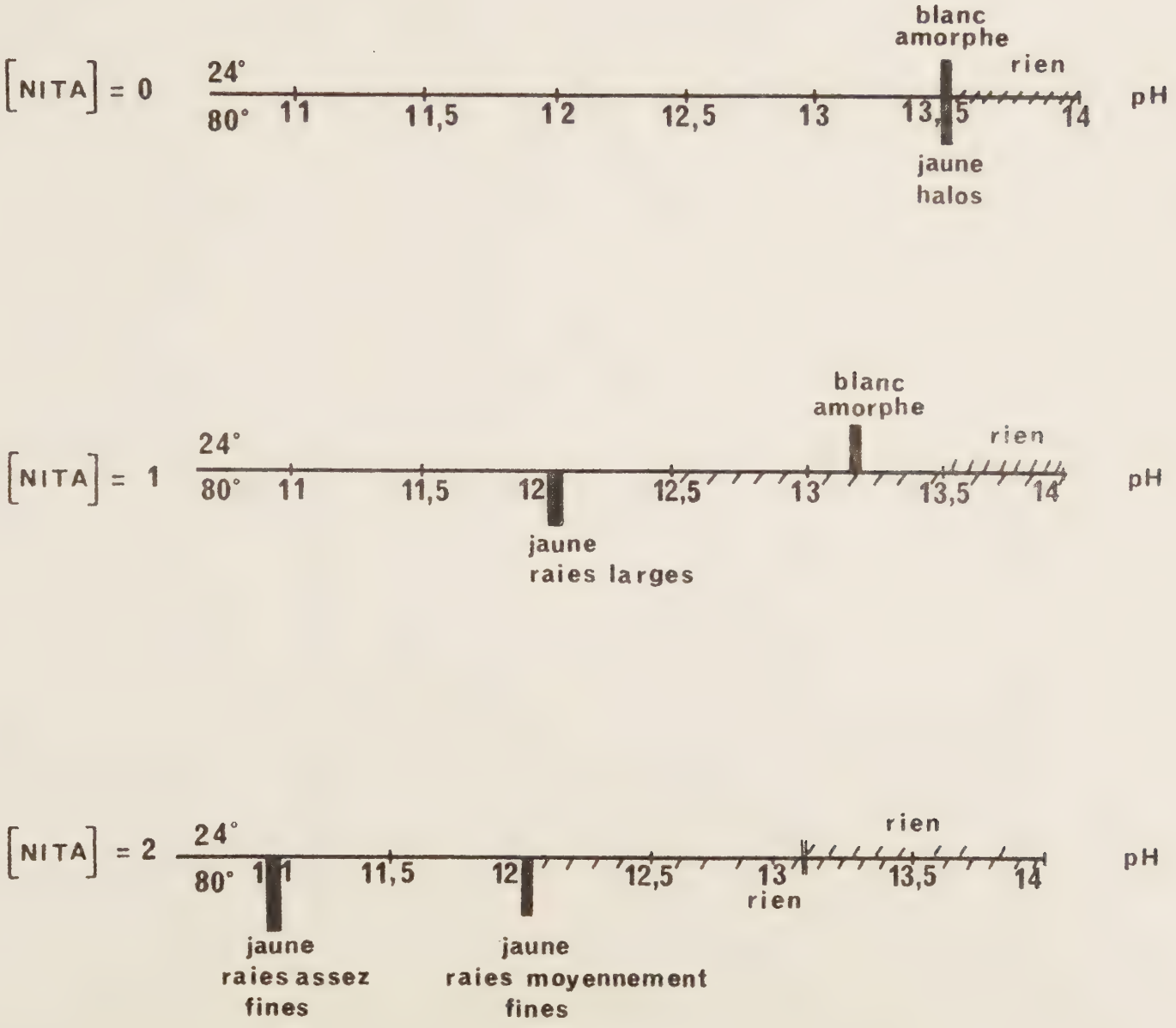
et sa concentration, ou le pH ou encore la température. Nous décrirons de façon détaillée, la recherche des meilleures conditions de préparation pour un seul des composés de l'étain, celui au plomb. Nous avons choisi cet exemple parce que l'étude systématique des conditions de sa préparation réunit la plupart des difficultés rencontrées dans les autres préparations.

Nous donnerons ensuite les conditions de préparation des autres composés étudiés : ces conditions opératoires sont celles qui conduisent au produit le plus satisfaisant à l'examen radiocristallographique, phase pure et raies du diagramme de diffraction des rayons X les plus fines possibles.

a) précipitation "contrôlée" d'une phase mixte plomb-étain

Le tableau 5 résume les principaux essais de précipitation, effectués à partir d'une solution de stannate de sodium 0, 5 M dont le pH est de 12, 5.et d'une solution de nitrate de plomb 0, 5 M, à pH 14. Le complexant choisi est le NITA; l'influence de la concentration en NITA, du pH, de la température est étudiée systématiquement. Le précipité le mieux cristallisé est obtenu à partir d'une solution contenant le plomb et l'étain en quantités équimoléculaires, le NITA étant en concentration double, le pH étant fixé à 11 et la température à 80°. Le point figuratif d'un tel essai (fig. 2 bis) est situé à proximité de la limite d'existence possible d'une phase homogène. Si le pH augmente, les raies de diffraction s'élargissent. Le rôle complexant des ions OH^- en plus grande quantité intervient non sur la précipitation de l'hydroxyde de plomb, mais sur celle du produit mixte. La diminution de la concentration en complexant permet toujours l'obtention d'un précipité, mais la cristallinité diminue quand la concentration en coordinat augmente, ceci lorsque la température est suffisante (80°). La complexation permet ainsi d'agir sur la vitesse de croissance des cristallites en ralentissant la vitesse de formation des germes. Remarquons l'influence prépondérante de la température. A froid, il est impossible d'isoler un produit cristallisé quelles que soient les conditions expérimentales. Le temps est aussi un facteur

Tableau 5 - Précipitation du composé mixte étain IV-plomb II à partir d'une phase homogène.



intéressant : le maintien pendant 2 heures ou plus d'une agitation du précipité au sein des eaux-mères améliore nettement la cristallinité.

En conséquence le mode opératoire retenu est le suivant. Les solutions initiales sont :

- solution A : 20 ml de solution de stannate de sodium $\frac{M}{2}$ ajoutés à 100 ml d'eau,

- solution B : 20 ml de solution de nitrate de plomb $\frac{M}{2}$ ajoutés à 40 ml de NITA $\frac{M}{2}$.

Avant mélange, chaque solution est chauffée à 80° et le pH ajusté à 11. La solution B est ensuite versée lentement, goutte à goutte dans la solution A. Le mélange est effectué dans un erlenmeyer fermé par un bouchon, muni d'un tube de verre pour éviter une trop grande évaporation de l'eau. La température de 80° et l'agitation sont maintenues pendant 2 heures.

Le précipité est recueilli sur verre fritté, puis lavé par dispersion à l'aide de soude diluée et à chaud, puis à l'alcool. Il est séché au dessicateur, sous vide dynamique primaire pendant 24 heures.

b) précipitation "contrôlée" à partir d'une phase homogène des hydroxystannates

Les conditions opératoires d'obtention des hydroxystannates sont rassemblées dans le tableau 6. Elles correspondent toujours aux paramètres d'un point situé à l'intérieur des zones de solubilité communes aux ions à précipiter. L'atmosphère est l'azote lorsque le divalent en solution basique s'oxyde à l'air. L'application de cette méthode de préparation conduit ainsi à la préparation de neuf hydroxystannates isotypes de formule $M^{II}Sn(OH)_6$ (10) et d'un oxyde double de plomb et d'étain de formule $Pb_2Sn_2O_6$, $x H_2O$ (11).

Certains des produits cités peuvent être préparés par simple précipitation sans complexant : ainsi ceux de magnésium, calcium, fer, cobalt, manganèse, mis en évidence pour la première fois par Strunz et

Tableau 6 - Précipitation "contrôlée" des phases Sn^{IV}-M^{II}

Composé (Sn, M^{II})	Solutions initiales : 20 ml $Na_2Sn(OH)_6$ 0,5 M 20 ml sel du divalent 0,5 M	pH	Complexant		Température	Atmosphère
M^{II}	sel du divalent M^{II}		nature	volume		
Mg	$MgSO_4$, 7 H_2O	12	EDTA 0,5 M	20 ml	50°	air
Ca	$CaCl_2$, 2 H_2O	12,5	NITA 0,5 M	40 ml	60°	air
Mn	$MnSO_4$, H_2O	12	NITA 0,5 M	60 ml	ambiante	azote
Fe	$FeSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, 6 H_2O réduite par chlorure stanneux	12	EDTA 0,5 M	20 ml	ambiante	azote
Co	$Co(NO_3)_2$, 6 H_2O	12,5	NITA 0,5 M	30 ml	ambiante	azote
Ni	$NiSO_4$, 7 H_2O	12,5	NH_3 conc.	60 ml	50°	air
Cu	$CuCl_2$, 2 H_2O	12,4	NH_3 conc.	15 ml	50°	air
Zn	$ZnSO_4$, 7 H_2O	12,2	NH_3 conc.	60 ml	60°	air
Cd	3 $CdSO_4$, 8 H_2O	12	NITA 0,5 M	40 ml	60°	air
Pb	$(NO_3)_2$ Pb	11	NITA 0,5 M	40 ml	80°	air

Contag (12), ceux au cadmium et au zinc qui n'avaient jamais été signalés. Par contre les composés au cuivre, au nickel, et au plomb ne peuvent être isolés que grâce à l'emploi de la méthode de préparation que nous avons mise au point. Le tableau 7 montre quels sont les résultats d'après l'aspect des diagrammes de diffraction X , des essais de précipitation sans complexant que nous avons réalisés.

Il faut remarquer qu'il est possible d'opérer une précipitation en présence de complexant sans qu'il y ait nécessairement "contrôle" à partir d'une phase homogène. Nous traiterons ici d'un exemple qui permet de montrer la supériorité sur la précipitation classique des méthodes de précipitation en présence de complexant. Le tableau 8 résume l'influence de la concentration en ammoniac sur la préparation de la phase mixte étain-nickel. Le précipité obtenu à froid, en l'absence de complexant par addition de la solution d'un sel de nickel à une solution de stannate de sodium, ne présente aucune raie de diffraction. Le diagramme du précipité recueilli à chaud, révèle des raies larges que nous avons pu identifier comme appartenant à une phase contenant le nickel, mais qui n'est pas l'hydroxystannate.

En présence de complexant en quantité telle que le point représentatif du diagramme de solubilité (fig. 1) soit extérieur à la zone de solubilité commune, des halos assez intenses apparaissent à l'emplacement des raies de diffraction de la phase recherchée ; il y a bien là une organisation rendue possible par la présence de l'agent complexant , mais cependant la vitesse de croissance des germes est encore insuffisante et l'absence de phase parasite amorphe n'est pas certaine.

III. 4 - Généralisation de la méthode de précipitation "contrôlée"

La méthode de préparation des hydroxydes doubles d'étain IV et de métal divalent mise au point, a été appliquée à l'obtention des solutions solides et de nouveaux hydroxydes doubles, ceux du plomb IV. Nous ne ferons que citer ces travaux qui ont fait l'objet de descriptions

Tableau 7 - Précipitation sans complexant des phases Sn^{IV}-M^{II}

Composé (Sn, M^{II}) M^{II}	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Précipité obtenu	raies larges	raies fines	raies larges	raies larges	raies larges	amorphe	amorphe	raies fines	raies larges	amorphe

Tableau 8 - Précipitation du composé mixte étain IV-nickel divalent

	phase non homogène			phase homogène	
NH_3 concentré	0 ml		6 ml	12 ml	60 ml
Température	ambiante	50°	ambiante	50°	50°
Précipité obtenu	amorphe	raies larges (phase parasite)	halos	raies larges	raies fines

détaillées par ailleurs.

1° - Préparation de solutions solides

Il est possible de préparer directement par précipitation des solutions solides d'hydroxydes doubles, en phase unique et pour une composition déterminée. $M^{II}_{1\,(1-x)}\,M^{II}_{2\,x}\,Sn^{IV}[OH]_6$; l'étude des zones de solubilité communes doit porter ici sur le comportement des ions des trois métaux mis en présence M^{II}_1, M^{II}_2 et Sn^{IV}. Il y a ici une difficulté supplémentaire puisqu'il faut trouver des paramètres de préparation communs à ces trois cations, et généralement les conditions d'existence de phase homogène sont plus restrictives pour l'hydroxyde mixte, que pour les hydroxydes doubles, limites des solutions solides. Le mode opératoire retenu pour un terme correspondant à un taux de substitution x n'est pas nécessairement valable pour l'ensemble des termes de solution solide ; les conditions de préparation sont donc fonction à la fois de la nature des cations M^{II}_1 et M^{II}_2 et aussi de la composition x définissant la solution solide.

Les solutions solides suivantes ont été préparées en appliquant la précipitation "contrôlée" à partir d'une phase homogène:

- solutions solides d'hydroxydes doubles de nickel et de cuivre de formule générale $Ni_{(1-x)}Cu_x Sn(OH)_6$ (13).

Trois domaines existent dans le diagramme $NiSn(OH)_6$-$CuSn(OH)_6$ suivant la valeur de x : 2 domaines monophasés lorsque $0 < x < 0,8$ ou $x > 0,9$

1 domaine biphasé lorsque $0,8 < x < 0,89$.

- solutions solides $Cd_{(1-x)}Mg_x Sn(OH)_6$ (14).

Un seul domaine monophasé existe : la solution solide est totale entre les deux hydroxystannates $CdSn(OH)_6$ et $MgSn(CH)_6$.

2° - Préparation de nouveaux hydroxydes doubles

L'application de la précipitation "contrôlée" à partir d'une

phase homogène a permis la mise en évidence d'hydroxydes doubles de plomb à l'état d'oxydation + 4.

Les problèmes posés pour ces synthèses sont du même type que ceux rencontrés dans la préparation des hydroxystannates et ont été résolus de façon identique ; cependant une difficulté supplémentaire intervient ici, due à l'instabilité plus grande du plomb IV en milieu basique. Ces recherches ont été menées par Cl. Lévy-Clément qui a su transposer la méthode que j'ai mise au point au cas du plomb IV : les systèmes Pb IV-Cd II - H_2O , Pb IV - Ca II - H_2O ont été étudiés et les deux hydroxyplombates $CdPb(OH)_6$ et $CaPb(OH)_6$ ont été découverts (15, 16). Enfin au cours d'un stage au Laboratoire de Chimie Minérale , M. Noguerol-Perez a réussi la synthèse d'un hydroxyplombate de strontium non stoechiométrique (17).

IV - CONCLUSIONS

Nous avons mis au point une méthode de précipitation "contrôlée" à partir d'une phase homogène. La présence d'agent complexant dans le milieu réactionnel offre un double avantage :

- elle permet par la réalisation d'équilibres de complexation, d'éviter des réactions "parasites" et ainsi laisse la possibilité d'obtenir la phase désirée à l'état pur.

- elle agit de façon indirecte sur la cinétique de précipitation : le déplacement des équilibres de complexation en faveur d'une réaction de précipitation particulière peut être plus ou moins retardé par la force et la concentration de l'agent complexant. Un "contrôle" s'exerce en quelque sorte sur les vitesses de nucléation et de croissance au cours de la précipitation.

Nous avons appliqué cette méthode à la préparation de composés de l'étain IV : neuf hydroxystannates de divalents isotypes $M^{II}Sn^{IV}(OH)_6$ et un oxyde double d'étain et de plomb hydraté ont été préparés.

CHAPITRE II

METHODES D'ACQUISITION ET DE TRAITEMENT PAR LE CALCUL DES DONNEES EXPERIMENTALES

I - METHODES D'IDENTIFICATION DES PRECIPITES

I.1 - Analyses chimiques

Quelques analyses chimiques sur la phase solide ont été réalisées par les méthodes classiques d'analyse quantitative (18). Par leur faible précision, elles ne nous ont pas donné satisfaction dans l'ensemble. Elles conduisent tout de même à la confirmation de la composition cationique initiale, mais sont impuissantes à déceler des petites quantités de phase précipitée amorphe présente en même temps que le composé cristallisé ou bien des écarts à la stoechiométrie possibles dans ce dernier.

Des tests classiques d'analyse qualitative (19) ont été effectués sur les eaux-mères, obtenues après filtration des précipités. A la précision de ces tests près, l'absence de cations dans les eaux-mères permet de supposer la précipitation totale. A la suite de ces tests, il est possible aussi de supposer que la phase précipitée contient bien les cations, pris initialement dans des solutions équimoléculaires, sous un rapport de concentration 1/1.

Aussi, de façon systématique, nous avons opéré seulement des tests d'analyse qualitative après chaque préparation et analysé ensuite le précipité par les méthodes physiques beaucoup plus commodes telles que les analyses thermochimiques et l'analyse radiocristallographique.

I. 2 - Analyses thermiques

1° - L'analyse thermopondérale

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une balance Ugine-Eyraud (20), à la vitesse de 150°C/heure, sur des prises d'essais de l'ordre de 100 mg, sous vide primaire ou sous courant d'azote ou d'air sec. Avant examen, les échantillons ont séjourné au dessicateur à vide assez longtemps pour que l'eau adsorbée à la surface des cristallites ait été éliminée. Les pertes de poids sont évaluées avec une précision de $\pm$ 1 %.

2° - L'analyse thermique différentielle

Les essais ont été effectués à l'aide d'un analyseur thermique différentiel BDL (21) de type semi-micro. Les porte-échantillons sont placés dans des micro-creusets en platine soudés sur des fils de platinel (+) et (-) formant thermocouple. Les prises d'essais sont de 20 mg environ et la vitesse de chauffe de 600°C/heure. Des effets thermiques très faibles peuvent être décelés par cette méthode.

I. 3 - Analyse radiocristallographique

Les clichés de Debye-Scherrer sont obtenus à l'aide d'une caméra Guinier-Enraf-Nonnius, associée à un monochromateur avec le montage de Seemann-Bohlin par transmission. La radiation est celle du cuivre. Des renseignements sont ainsi obtenus de façon très rapide sur l'identité du précipité et son état de cristallisation.

II - MESURE ET CALCUL DU PARAMETRE DE LA MAILLE CRISTALLINE

Le paramètre est déterminé à partir des clichés de Debye-Scherrer obtenus par différentes techniques :

- à l'aide d'une chambre Guinier disposée suivant le montage de Seemann-Bohlin,

- à l'aide du diffractomètre à compteur,

- à l'aide d'une chambre Debye-Scherrer disposée suivant le montage de Straumanis.

Dans les deux premiers cas, nous avons utilisé un étalon interne (NaCl) en tenant compte de la dilatation thermique de la maille à la température de mesure.

L'erreur maximum de ces deux méthodes de détermination des paramètres est de $\pm 2 \times 10^{-3}$ Å, l'écart-type n'étant jamais supérieur au millième d'Angström.

La détermination la plus précise a été faite par la 3ème méthode. La chambre utilisée de 114, 6 mm de diamètre est disposée suivant le montage de Straumanis. Les positions des raies sont repérées sur le film photographique à l'aide d'une règle de coïncidence à 0, 02 mm près. Nous n'avons pas utilisé d'étalon interne dans ce cas. Les valeurs des angles de Bragg sont corrigées de l'erreur systématique due au rayon de la chambre et aux dimensions du film. Nous avons tenu compte des erreurs systématiques d'absorption et de divergence du faisceau en employant la fonction d'extrapolation de Nelson et Riley (22).

Un affinement de la valeur du paramètre a été conduit par minimisation de l'expression

$$R = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sin^2 (\Pi - 2\theta_i)} \left[\sin^2 \theta_i - \frac{\lambda (h^2 + k^2 + l^2)}{4 a^2} - D \sin^2 2\theta_i \left(\frac{1}{\sin \theta_i} + \frac{1}{\theta_i} \right) \right]$$

où R dépend dans un système cubique du paramètre a et du gradient D de la fonction d'extrapolation. Les meilleures valeurs de a et D conduisent à des résidus Δ_i tous compris entre 0, 001 et 0, 0001.

Par cette méthode, l'erreur maximum est de $\pm 1 \times 10^{-3}$ Å.

III - ESTIMATION DU DIAMETRE APPARENT DES CRISTALLITES

III. 1 - Etude à partir des profils des raies de diffraction des rayons X

La largeur angulaire des raies de diffraction des rayons X fournit une indication de la taille des cristallites observés. En effet, d'après la forme de Scherrer (23), le diamètre apparent des cristallites est lié à la largeur propre des réflexions :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

avec K = constante proche de l'unité, dépend de la forme des cristallites

β est la largeur propre des réflexions et ne doit pas être confondue avec la largeur expérimentale B observée sur les diagrammes. La largeur expérimentale B (largeur angulaire exprimée pour une diffraction donnée en $\Delta(2\theta)$) est mesurée sur les diagrammes de poudre réalisés au diffractomètre à compteur. C'est la largeur angulaire à mi-hauteur, d'une raie observée.

La précision de la méthode de Scherrer dépend de l'incertitude sur le facteur de forme K et surtout des difficultés d'évaluer la largeur propre β, à partir de la largeur expérimentale B, après déduction de tout élargissement dû à la méthode de diffraction. Différentes méthodes sont proposées pour évaluer la largeur propre β.

Scherrer considère que $\beta = B - b$ où b est la largeur angulaire d'une raie de diffraction donnée, dans les mêmes conditions expérimentales, pour un échantillon dont la taille des cristallites est supérieure à 1000 Å ; Scherrer suppose dans ce cas que b peut être considérée comme due uniquement à l'élargissement inhérent à la technique expérimentale de diffraction.

La correction de Warren apporte une meilleure précision sur β et on peut écrire que $\beta^2 = B^2 - b^2$. Enfin pour les mesures

au diffractomètre, il est préférable d'employer comme correction due à l'élargissement expérimental, celle déduite des courbes de Jones (24) qui donnent $\frac{\beta}{B}$ en fonction de $\frac{b}{B}$.

Nous avons choisi comme étalon, l'oxyde d'étain SnO_2, préalablement calciné à 1400°C, et présentant des raies très fines. Les deux poudres échantillon et étalon sont finement mélangées et les réflexions de l'étalon sont choisies le plus près possible de celles de l'échantillon pour que les conditions géométriques de diffraction soient semblables. Les cristallites mesurés étant de petite taille, il a été possible de faire les mesures aux faibles angles de Bragg; l'élargissement dû à la séparation du doublet $K\alpha_1 \alpha_2$ y est négligeable. Le facteur de forme est pris égal à l'unité. Si l'étalon présente des cristallites supérieurs à 2000 Å, on peut considérer que la méthode donne des résultats cohérents en valeur relative pour des échantillons de 200 à 1000 Å environ.

L'erreur des mesures de largeur angulaire est de $\pm 0,02°$. La précision de la détermination des diamètres apparents est de l'ordre de ± 10 %, si l'étalon est bien choisi. Mais cette méthode ne permet pas de distinguer dans le phénomène d'élargissement de la raie de diffraction, la part due à la petite taille des cristallites de celle due à l'existence possible de plusieurs domaines cristallins dans un cristallite donné.

III. 2 - Etude par la microscopie électronique

L'appréciation de la taille des particules d'après les photographies de microscopie électronique conduit à des résultats qu'on peut rapprocher de ceux donnés par la diffraction des rayons X; ce seront les valeurs maxima mesurées.

Le microscope électronique utilisé (25) a un pouvoir de résolution de 8 Å et le grossissement maximum est de 54.000. La poudre fine est dispersée sur la grille du microscope. Les photographies montrent des agglomérats sombres et des zones plus claires où il est possible d'isoler quelques cristallites. Cependant la difficulté principale est de disperser suffisamment la poudre et souvent on n'observe que des agglomérats sans pouvoir déceler de particules individuelles. Quand les mesures ont été possibles, le diamètre apparent est le résultat de séries de mesures sur les cristallites les plus gros et les mieux individualisés.
Cette méthode, lorsqu'elle est applicable, est supérieure à la méthode

cristallographique puisqu'elle conduit à la mesure directe, en s'affranchissant de l'emploi d'un étalon. La précision évaluée en tenant compte des erreurs statistiques est de l'ordre de $\pm$ 5 %.

IV - MESURES DES INTENSITES DE DIFFRACTION DES RAYONS X ET CALCULS CRISTALLOGRAPHIQUES

IV.1 - Mesures des intensités de diffraction des rayons X

Les intensités intégrées des diffractions fournies par les échantillons polycristallins sont mesurées au diffractomètre Philips PW 1601, équipé d'un compteur proportionnel. La radiation utilisée est celle du cuivre Kα (λ = 1,54 Å). L'intensité de chaque pic est déterminée par comptage en balayant le domaine angulaire encadrant la raie . Pour des plans diffractant à des angles $2\theta < 40°$ ou $> 140°$, le fond continu plus important est mesuré avec moins de précision, la dispersion des résultats est plus grande ; les corrections du fond continu ont alors été lues sur la courbe moyenne des variations du fond en fonction de 2θ. Cette méthode permet de soumettre au calcul cristallographique un ensemble cohérent de données sans avoir à supprimer les mesures faites aux petits et aux grands angles. En effet, à partir d'un ensemble réduit d'observations, ce qui est inhérent à la méthode même des poudres et aussi dans notre cas , à la cristallinité médiocre du produit, les calculs d'affinement de structure auraient eu peu de chance de converger. C'est aussi la raison pour laquelle il a été tenu compte des mesures faites sur des plans diffractant au même angle de Bragg ; de même pour deux plans diffractant à des valeurs de 2θ voisines, telles qu'il y ait recouvrement partiel des intensités, nous avons considéré la totalité des coups recueillis dans le domaine angulaire commun représentant l'intensité des deux diffractions.

La précision des mesures est telle que $\sigma \simeq N^{-1/2}$ en fonction de N , soit une précision de l'ordre de :

2% pour les intensités fortes comprises entre I_{max} et $\frac{I_{max}}{4}$

3 à 5% pour les intensités comprises entre $\frac{I_{max}}{4}$ et $\frac{I_{max}}{10}$

5 à 20% pour les intensités inférieures à $\frac{I_{max}}{10}$

L'échantillon est préparé en liant avec du Nujol la poudre afin d'obtenir une pâte épaisse, disposée dans un porte-échantillon creux. Il est en effet indispensable d'avoir une densité de matière importante pour que la dimension réduite des cristallites ne soit pas un inconvénient irrémédiable à l'étude des intensités de raies. Pour cette même raison, il n'y a pas d'orientation préférentielle des cristallites à envisager.

IV. 2 - Calculs cristallographiques

Ils ont été effectués à partir de programmes rédigés en Fortran et utilisés sur l'ordinateur UNIVAC 1108 de la Faculté des Sciences d'Orsay (26, 29).

1° - Calcul des paramètres atomiques et des facteurs de température isotropes

a) méthode de calcul des facteurs de structure

Le facteur de structure du plan h k l a pour module :

$$\left| F_{hkl} \right| = \left[\left(\sum_r f_r A_r \right)^2 + \left(\sum_r f_r B_r \right)^2 \right]^{1/2}$$

la somme $\sum_r$ étant étendue aux r atomes différents de la maille conventionnelle avec

$A_r = \sum_i \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$ contribution réelle

$B_r = \sum_i \sin 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$ contribution imaginaire

au facteur de structure géométrique.

Chaque atome r occupe les i positions équivalentes d'une même famille de Wyckoff $(x_i\ y_i\ z_i)$, f_r est le facteur de diffusion de l'atome r. Si l'atome r n'occupe pas la totalité des i positions équivalentes on introduit un nouveau paramètre, le taux d'occupation du site cristallographique τ variant de 0 (site vide) à 1 (site totalement occupé). τ modifie les contributions réelle A_r ou imaginaire B_r au facteur de structure géométrique. Par suite de l'agitation thermique, les atomes ne vont pas diffracter exactement en phase. Il en résulte une baisse de l'intensité. Le facteur de diffusion tenant compte de cet effet, s'écrit :

$$f_r = (f_o)_r \exp\left(-B_r \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$$

$(f_o)_r$ est le facteur de diffusion de l'atome r au repos

B_r : facteur de température ou de Debye-Waller, relatif à l'atome r ; il varie d'un atome à l'autre, et avec la direction dans le cristal. Nous le supposerons toujours isotrope.

Des corrections sont à apporter au facteur de diffusion $(f_o)_r$, qui tiennent compte de la dispersion anomale des rayons X en fonction de la longueur d'onde :

$$(f_o)_r = \left[(f_o + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2\right]^{1/2}$$

Dans le cas où la structure est centrosymétrique et où l'origine de la maille est choisie au centre de symétrie : $B_r = 0$.

D'où

$$\left|F_{hkl}\right| = \sum_r \left[\left[(f_o + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2\right]^{1/2} \exp\left(-B_r \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \sum_i \cos 2\pi \left(hx_i + ky_i + lz_i\right)\right]$$

Les calculs sont effectués à l'aide d'un programme que nous avons rédigé "PPP" qui permet, à partir de certaines hypothèses de structure d'évaluer le facteur de mise à l'échelle, le paramètre d'agitation

thermique moyen et d'estimer l'indice d'incertitude

$$R = \sum \left| F_o - K F_c \right| / \sum F_o$$

$$R \text{ pondéré} = \sqrt{\sum \omega (F_o - K F_c)^2} / \sqrt{\sum \omega F_o^2}$$

F_o, facteur de structure observé, est lié à l'intensité mesurée pour une réflexion indépendante par

$$F_{o(hkl)} = \left[I_{o(hkl)} / n.LP \right]^{1/2}$$

K, facteur de mise à l'échelle, tient compte aussi de l'absorption de l'échantillon. On montre en effet que, dans le cas de mesures diffractométriques, l'absorption ne dépend pas de l'angle de diffraction (22), à condition que le faisceau soit totalement absorbé par l'échantillon. C'est donc une constante qui entre dans la valeur de la mise à l'échelle. ω est le poids affecté à chaque observation. F_c est le facteur de structure calculé, dont l'expression est celle indiquée ci-dessus.

Le calcul pour chaque plan réticulaire est conduit à partir des données suivantes :

- positions atomiques

Les positions atomiques sont définies pour chaque atome par les coordonnées $(x_i\ y_i\ z_i)$. Elles peuvent être fixes pour certains atomes en position spéciale, ou variables, et dans ce cas, elles sont estimées par des considérations d'analogie avec des structures voisines.

- facteurs de diffusion

Les facteurs de diffusion $(f_o)_r$ sont calculés pour chaque valeur de θ Bragg, dans un sous-programme, à l'aide de la fonction de Cromer et Waber (27)

$$f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^{n} a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin\theta}{\lambda^2}\right) + c \qquad \text{où } n = 4$$

a_i, b_i et c sont les coefficients d'accord de la fonction f.

Les corrections de dispersion réelle et imaginaire $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont aussi celles de Cromer (27), pour la radiation Kα du cuivre.

Le facteur de diffusion de l'oxygène est calculé d'après la fonction de Tokonami (28).

- facteurs de mise à l'échelle et d'agitation thermique

Le facteur de mise à l'échelle K et celui d'agitation thermique B, supposé moyen et isotrope, sont calculés dans un deuxième sous-programme. En effet en supposant que tous les atomes possèdent le même type d'agitation thermique, quelle que soit la direction dans le cristal, on peut envisager un facteur de Debye moyen B, et écrire :

$$F_o \simeq K F_c = K \exp\left(-B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \times Y$$

avec $$Y = \sum_r \left[\left[(f_o + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2 \right] \sum_i \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) \right]$$

Y dépend de la nature et de la position des atomes, mais le rapport $\frac{F_o}{Y}$ en est indépendant et permet d'atteindre les valeurs des paramètres K et B.

Le choix judicieux dans l'ensemble d'un diagramme de quelques diffractions indépendantes et fortes pour lesquelles la contribution des atomes lourds en position fixe est prépondérante, autorise à calculer pour ces plans, un coefficient Y qui ne variera pas ou variera peu, en fonction des hypothèses initiales sur les paramètres atomiques.

On obtient ainsi une relation linéaire liant K et B en fonction de $\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$ indépendante des hypothèses initiales:

$$\text{Log} \frac{F_o}{Y} = \text{Log } K - B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$$

Le calcul des coefficients de la droite est fait d'après la méthode des moindres carrés. Les valeurs obtenues K et B sont valables pour l'ensemble de la structure .

- traitement des diffractions superposées

Le traitement des diffractions superposées ou se recouvrant partiellement, et opéré dans un troisième sous-programme.

Soit :

$$I = I_{(hkl)_1} + I_{(hkl)_2}$$

$$= K \left[n_1 \times L_1 P_1 \times F^2_{(hkl)_1} + n_2 \times L_2 P_2 \times F^2_{(hkl)_2} \right]$$

lorsque les angles de diffraction θ_1 et θ_2 sont proches, tels qu'il est impossible de traiter séparément I_1 et I_2.

A partir du calcul des expressions $Kn_1 L_1 P_1 F_1^2$ et $Kn_2 L_2 P_2 F_2^2$, on partage l'observation totale I proportionnellement à chacune de ces quantités et on calcule deux nouvelles valeurs I_1' et I_2' qui tiennent lieu "d'observations" pour donner le facteur de structure observé relatif à chaque plan.

Lorsque l'indice d'incertitude R est inférieur à 10 %, l'affinement de la structure est possible.

b) Affinement de la structure

Le programme "Saphir", d'affinement par la méthode des moindres carrés d'après le programme de Busing, Martin et Levy (29) a permis d'affiner les paramètres atomiques, les facteurs de température isotropes pour chaque atome, à partir des facteurs de structure observés, du facteur de mise à l'échelle et du facteur d'agitation thermique moyen calculés comme nous venons de l'exposer.

Le faible nombre de données à partir des diagrammes de poudre est la source principale des difficultés de l'affinement de structure. Pour qu'il puisse y avoir convergence, certaines précautions sont à prendre. Ainsi il est préférable de tenir compte de la corrélation de deux paramètres quand celle-ci est élevée.

On peut attribuer la corrélation élevée de deux paramètres soit à des raisons de symétrie, soit à des données limitées, par exemple dans la direction z lorsqu'on veut affiner à la fois le paramètre z et le facteur de Debye B. On obtient généralement la convergence en procédant par itération avec deux blocs de paramètres dans lesquels ceux qui sont fortement corrélés, sont séparés et affinés alternativement. Par contre, dans le cas des paramètres de mise à l'échelle et d'agitation thermique globale, on se sert de leur corrélation toujours très élevée et voisine de 1 pour les affiner ensemble, dans des itérations où les autres paramètres sont fixes. L'indice d'incertitude est généralement amélioré, la nouvelle valeur de la mise à l'échelle est conservée pour affiner les facteurs de Debye isotropes de chaque atome.

Une autre difficulté importante vient de la superposition de certains plans de diagrammes de poudre. Le partage fait pour chaque nouveau paramètre à l'aide du programme "PPP" affecte les valeurs des grandeurs observées issues d'une même mesure. Lorsque des plans peuvent être supprimés dans le calcul d'affinement, cette difficulté disparaît. Mais dans la plupart des cas, il n'en est pas ainsi, et il est préférable de garder le maximum de données en minimisant l'erreur provenant du partage des observations. L'affinement n'est entrepris qu'avec une valeur de l'indice d'incertitude inférieure à 10 %, ce qui implique que les paramètres initiaux sont assez proches des valeurs finales. Dans ce cas, les facteurs K et B varient très peu ensuite au cours de l'affinement. On peut ainsi soumettre au calcul un ensemble cohérent de données, où seules les raies faibles, issues de partages, sont affectées par les nouveaux paramètres.

Pour chaque hypothèse de structure, les calculs sont ainsi conduits :

1ère série :

- [1] programme "PPP" - Calcul des facteurs de structure à partir des valeurs approchées des paramètres atomiques. Calcul de la

mise à l'échelle, de l'agitation thermique moyenne et isotrope. Calcul des facteurs de structure observés à partir des intensités mesurées. Estimation de l'indice d'incertitude pondéré et non pondéré.

- [2] programme "Saphir" - Affinement des paramètres successivement :

- affinement de K, des paramètres atomiques, simultanément si les facteurs de corrélation sont faibles, ou successivement dans le cas contraire. Trois itérations suffisent généralement a atteindre la convergence. La dernière correction des paramètres est généralement de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de l'écart type correspondant.

- affinement de K et B moyen

- affinement des B isotropes pour chaque atome, de façon simultanée ou non, suivant la corrélation des paramètres.

2ème série :

A partir des résultats de la 1ère série, cette 2ème série de calculs a pour but de redonner un ensemble de F_o qui ne diffère de l'ensemble initial que pour les raies faibles issues de partage, et sensibles aux variations de paramètres de position. On opère comme en [1] et [2] . Généralement il n'y a que peu de changements par rapport aux résultats de la 1ère série.

3ème série :

Eventuellement si des changements sont observés après la 2ème série, ce qui est rarement nécessaire.

Chaque nouvelle hypothèse de structure impose de conduire les calculs de cette façon. En fait, la 2ème série de calculs ne modifie pas sensiblement les résultats de la 1ère série. Seuls les écarts types sont légèrement diminués et l'accord final amélioré.

Le poids affecté à chaque observation a été pris systématiquement égal à 1. Nous n'avons pas cherché un schéma de pondération

particulier, car il est facile lorsque le nombre d'observations est réduit, de ne pas tenir compte de certaines raies faibles en fin de calcul. Ceci se traduit par un meilleur facteur d'accord, qui n'est d'ailleurs pas significatif d'une plus grande précision quant aux paramètres atomiques.

c) résultats

Les résultats des affinements sont présentés sous forme de tableaux récapitulatifs . Y figurent :

- les paramètres de position atomiques exprimés en coordonnées réduites, le taux d'occupation des sites cristallographiques ou facteur de répartition s'il y a lieu , le facteur de mise à l'échelle, les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes individuels. Chaque détermination est accompagnée de la valeur de l'écart-type σ . L'incertitude sur chaque paramètre est liée à l'écart-type , si l'on suppose la distribution des erreurs suivant une loi gaussienne, de telle sorte que la limite de confiance est à environ $\pm$ 2 σ de la valeur moyenne : dans cette hypothèse, il y aura 95 % de chances pour que toute nouvelle détermination soit comprise dans cet intervalle.

- l'indice d'incertitude R

$R = \sum \left| F_o - K F_c \right| / \sum F_o$. L'évaluation de R ne tient pas compte des plans nuls ou non observés.

- Enfin, l'ensemble des valeurs des facteurs de structure observés et calculés avec mise à l'échelle absolue (F_o/K et F_c) de telle sorte qu'il y ait cohérence entre les résultats relatifs à différents composés. N'y figurent pas les facteurs très faibles non mesurables. Les diffractions faibles qui y sont portées , sont celles provenant de partage à partir d'intensités mesurées fortes. Une accolade est placée devant les observations provenant d'une même valeur I expérimentale.

Nous avons vérifié pour chaque type structural étudié (mais non pour tous les exemples traités) que les raies faibles non mesurées ont des valeurs calculées faibles.

2° - Calcul des distances interatomiques et des angles de liaison

a) Calculs et erreurs

Le calcul est effectué à partir des paramètres de positions atomiques résultant de l'affinement de structure.

- La distance $l = |AB|$ entre l'atome A de coordonnées réduites $x_A \; y_A \; z_A$ et l'atome B de coordonnées réduites $x_B \; y_B \; z_B$ est obtenue en traduisant les coordonnées réduites exprimées en fraction du paramètre de maille en coordonnées X_A, Y_A, Z_A et X_B, Y_B, Z_B, exprimées en $\mathring{A}$ dans le repère orthogonal, à l'aide des paramètres cristallins

l est alors obtenue en $\mathring{A}$.

- L'angle θ entre les liaisons AB, BC, dans un repère orthogonal est donné par

$$\theta = \cos^{-1}\left[\left((AB)^2 + (BC)^2 - (AC)^2\right) \Big/ 2(AB)(BC)\right]$$

et est exprimé en degrés.

Le calcul d'erreur est conduit en supposant indépendants les paramètres dont dépendent les fonctions distance et angle de liaison.

- L'erreur sur la distance $l = |AB|$ est donnée par l'écart-type

$$\sigma^2(l) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial l}{\partial p_i}\right)^2 \sigma_{p_i}^2$$

où les paramètres p_i sont les coordonnées $X_A \; Y_A \; Z_A$ de A

$X_B \; Y_B \; Z_B$ de B

$\sigma^2(l)$ est exprimé en $\mathring{A}$.

- De même l'erreur sur l'angle θ , formé par les liaisons AB, BC , est exprimé en fonction des écarts-types des coordonnées de A, B, C.

$\sigma^2(\theta)$ est exprimé en degrés.

b) résultats

Pour chaque structure, les distances interatomiques et les angles de liaison caractérisent les polyèdres de coordinence et l'enchaînement de ces polyèdres. On déterminera successivement :

- pour chaque polyèdre : les distances métal-oxygène les plus courtes
  les distances oxygène-oxygène les plus courtes
  les angles de déformation des polyèdres caractérisant l'écart à la géométrie régulière.
- entre les polyèdres : les distances oxygène-oxygène les plus courtes
  les angles qui déterminent l'enchaînement des polyèdres dans une symétrie donnée.

Toutes ces caractéristiques sont accompagnées de l'écart-type.

V - METHODE DE MESURE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES - CALCUL DES MOMENTS MAGNETIQUES EFFECTIFS

V.1 - Mesure des susceptibilités magnétiques molaires. Correction de diamagnétisme

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées suivant la méthode de Faraday dans un champ non uniforme. Cette méthode consiste à mesurer la force qui s'exerce sur une substance para ou diamagnétique placée dans un champ inhomogène.

L'appareil de mesure utilisé est du type balance de torsion à suspension horizontale avec capteur de déplacement (30). La variation de

la susceptibilité molaire pour un échantillon donné est étudiée en fonction de la température. Le domaine étudié va de 80 K à la température ambiante. Des mesures ont été également effectuées de l'ambiante à environ 400 K, température inférieure à la température de décomposition des hydroxydes. Cependant la présence d'eau soit adsorbée soit incluse dans la plupart de nos composés conduit à des valeurs de susceptibilités que l'on peut difficilement relier aux valeurs obtenues à basse température : la masse moléculaire réelle évolue même à des températures inférieures à celle de la décomposition.

Les mesures effectuées en-dessous de 80 K jusqu'à 4 K ont été obtenues à l'aide d'un magnétomètre vibrant de type Foner en utilisant l'hélium liquide comme fluide cryogénique, et un champ magnétique appliqué de 17.700 gauss.

La susceptibilité molaire paramagnétique est déduite de la susceptibilité molaire mesurée χ_M après correction du diamagnétisme de la molécule χ_D.

$$\chi_M^{cor.} = \chi_M - \chi_D$$

où $$\chi_D = \Sigma_i \, n_i \, \chi_{D_i}$$

avec n_i = nombre d'atomes du type i

χ_{D_i} = susceptibilité diamagnétique de l'atome i

Dans notre étude, χ_D représente la contribution diamagnétique du radical $Sn(OH)_6^{2-}$ au paramagnétisme de l'ensemble de la molécule $MSn(OH)_6$ (M = ion divalent d'un métal de transition). Des valeurs calculées de χ_{D_i} sont obtenues par la méthode de Slater-Angus (31) ou encore citées dans divers ouvrages (32). Des déterminations semi-empiriques peuvent être faites dans le cas de notre étude par suite de la présence dans la série des composés isotypes, d'hydroxydes diamagnétiques.

Toutes les susceptibilités sont exprimées en uem. C.G.S.

La précision des mesures est de 2 %, les prises d'essai de l'ordre de 200 mg.

V.2 - Calcul des moments magnétiques effectifs

A partir de la valeur expérimentale de la susceptibilité magnétique, on calcule le moment magnétique effectif (ou expérimental) à l'aide de l'expression :

$$\chi_M^{cor.} = \frac{N\beta^2}{3kT}\,\mu_{eff.}^2$$

où N : nombre d'Avogadro : $6,023 \times 10^{23}$ mole^{-1}

k : constante de Boltzmann : $1,38 \times 10^{-16}$ erg/degré

β : magnéton de Bohr : $0,9273 \times 10^{-20}$ erg/gauss

T : température absolue.

D'où

$$\mu_{eff.} = 2,828\,(\chi_M^{cor.} \times T)^{1/2} \text{ M. B.}$$

(magnéton de Bohr)

C'est le nombre de magnétons de Bohr.

La variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité lorsqu'elle est effectivement observée, se traduit habituellement par une loi de Curie-Weiss empirique :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{C}{T+\theta}$$

où C : constante de Curie

θ : constante de Weiss

(θ = 0 dans le cas d'une loi de Curie)

Nous avons tenu compte de cette linéarité de $\frac{1}{\chi_M^{cor.}}$ de la façon suivante :

- les constantes de Curie C et de Weiss θ ont été calculées pour chaque composé par affinement suivant les moindres carrés. Le principe rappelé brièvement consiste à considérer C et θ comme respectivement pente et ordonnée à l'origine de la droite :

$$T_i = C\left(\frac{1}{\chi_i}\right) - \theta$$

L'expression $S = \sum_{i=1}^{n} \omega_i \varepsilon_i^2$ avec $\varepsilon_i = \frac{C}{\chi_i} - \theta - T_i$

où n : nombre d'observations ou mesures

ω_i : poids affecté à chaque mesure (pris ici égal à l'unité)

χ_i : susceptibilité mesurée à la température T_i

dépend de 2 paramètres C et θ dont on cherche les meilleures valeurs par minimisation $\left(\frac{\partial S}{\partial \theta} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial C} = 0\right)$. Le facteur d'accord Q idéalement doit être égal à l'unité.

- le calcul de C et θ nous a permis d'introduire un moment magnétique effectif que nous dirons "extrapolé", qui est aussi une constante pour chaque composé :

$$\left(\mu_e^{extr.}\right)^2 = \frac{3k}{N\beta^2}\left[\chi_M^{cor.}(T+\theta)\right]$$

ou $$\mu_e^{extr.} = 2,828\left[\chi_M^{cor.}(T+\theta)\right]^{1/2} = 2,828\,(C)^{1/2}$$

Le calcul du moment magnétique effectif a été ensuite effectué en introduisant dans l'expression de définition :

$$\mu_{eff.} = \left(\frac{3k}{N\beta^2}\right)^{1/2}\left[\chi_M^{cor.}\,T\right]^{1/2} \qquad \text{M. B.}$$

les paramètres C , θ , $\mu_e^{extr.}$

D'où

$$\mu_{eff.}^{cor.} = \mu_e^{extr.}\left[\frac{T}{T+\theta}\right]^{1/2} \qquad \text{M. B.}$$

On obtient de cette façon la variation du moment magnétique expérimental en fonction de la température. Les valeurs sont moyennées par le fait que l'on a tenu compte de l'application d'une loi de Curie-Weiss dans le domaine de température étudié. Nous insistons sur le fait que cette expression du moment que nous appelons ($\mu_{eff.}^{cor.}$) (moment effectif corrigé) en ce qu'il est tenu compte du fait aléatoire des mesures de susceptibilité, n'est valable que dans le domaine de linéarité de $\frac{1}{\chi}$. Il est clair que lorsque la représentation de $\frac{1}{\chi}$ s'écarte de la droite que nous observons à plus haute température, c'est le moment non corrigé soit $\mu_{eff} = \left(\frac{3k}{N\beta^2}\right)^{1/2} \left[\chi_M^{cor.} \cdot T\right]^{1/2}$ M. B. qu'il faut considérer.

V. 3 - Résultats

Pour chaque composé, sont calculés : la constante de Curie, la constante de Weiss, le moment magnétique extrapolé accompagnés des écarts types ou des erreurs limites. L'indice d'incertitude est donné (calculé uniquement dans le domaine linéaire de $\frac{1}{\chi}$). Une visualisation de cet accord est réalisée en traçant la droite $\frac{1}{\chi} = f(T)$ à partir des susceptibilités calculées connaissant C et θ dans tout le domaine de températures. Enfin, l'étude des courbes représentant soit le moment effectif corrigé, soit le moment effectif non corrigé, conduit par comparaison avec la variation des moments théoriques à l'interprétation des propriétés magnétiques des hydroxystannates.

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE DES HYDROXYSTANNATES

Au cours des deux chapitres précédents, nous avons décrit la méthode mise au point pour la préparation de cette famille de composés, puis ensuite les méthodes d'étude de ces phases.

Nous étudierons dans ce chapitre les propriétés structurales des hydroxystannates $M^{II}Sn(OH)_6$ où M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, tous isotypes.

La première partie sera consacrée à l'étude cristallographique :

- détermination des paramètres de maille, de la répartition des cations, des paramètres de position des oxygènes, des facteurs d'agitation thermique isotropes ; évaluation et comparaison des distances interatomiques et des angles de liaison, considération de la symétrie cristalline en liaison avec les hydroxydes $A(OH)_3$ ou $AB(OH)_6$.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'eau excédentaire retenue par le solide, mise en évidence par analyse thermopondérale et thermique différentielle. Son rôle dans la structure sera étudié principalement dans deux composés $CdSn(CH)_6$ et $MnSn(OH)_6$, à l'aide des mesures de taille des cristallites, des paramètres de maille et des intensités de diffraction des rayons X

Ière PARTIE : ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

H. Strunz et B. Contag (12) ont réussi à préparer les premiers hydroxystannates pour lesquels ils ont proposé le groupe de recouvrement Pn3m ; ils ont montré qu'il s'agissait de structures isotypes de la stöttite, minéral de formule $FeGe(OH)_6$, caractérisée par des chaînes d'octaèdres $Fe(OH)_6$ et $Ge(OH)_6$ unis par leurs sommets. T. Dupuis (33) a déduit des études par spectroscopie infrarouge, la configuration octaédrique de l'étain entouré de six groupements hydroxydes liés entre eux par des ponts hydrogène. Plus récemment C. Cohen-Addad (34) a établi, de façon plus approfondie à l'aide de la R.M.N. et de la diffraction des neutrons, la position des protons dans l'hydroxystannate de zinc et l'hydroxystannate de calcium deutéré : chaque proton occuperait statistiquement deux sites cristallographiques situés entre deux oxygènes appartenant à des octaèdres différents, respectivement $Sn(OH)_6$ et $Ca(OH)_6$.

Enfin dernièrement A.N. Christensen et R.G. Hazell (35) ont réussi la synthèse d'un monocristal de l'hydroxyde $MnSn(OH)_6$: leur étude cristallographique est venue confirmer les travaux précédents.

Pendant qu'avaient lieu les recherches que nous venons de citer, nous avons entrepris l'étude de la famille des hydroxystannates $MSn(OH)_6$.

II - INDEXATION ET PARAMETRES DE MAILLE CRISTALLINE

Les hydroxystannates de Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn et Cd présentent tous un même diagramme : seuls diffèrent l'écartement et l'intensité relative des raies de diffraction. Toutes les raies s'indexent dans une maille cubique simple. De l'observation des extinctions systématiques, deux groupes de recouvrement Pn3 [201] ou Pn3m [224] (36) peuvent être retenus.

Les paramètres des sept hydroxystannates sont rassemblés dans le tableau 9. Y figurent également, pour certains d'entre eux, les valeurs trouvées par plusieurs auteurs. Les différences assez sensibles sur la valeur du paramètre proviennent de l'origine même des produits préparés et peuvent s'expliquer :

- soit par des états de cristallisation différents : deux échantillons d'un même composé, l'un obtenu par précipitation directe dans une solution de stannate de sodium d'un sel de divalent, l'autre par précipitation "contrôlée" en présence d'un complexant, peuvent donner des résultats légèrement différents du fait de la largeur plus ou moins grande des raies.

- soit par la présence d'eau excédentaire , dont la teneur varie aussi avec le mode de préparation et influe légèrement sur la valeur du paramètre cristallin.

La représentation (figure 4) de la variation du volume élémentaire $a^3(\mathring{A}^3)$ en fonction de $R^3_{M^{2+}}(\mathring{A}^3)$ (R = "rayon ionique effectif" du divalent d'après R.D. Shannon et C.T. Prewitt (37, 38)) montre bien qu'il existe une relation linéaire approchée entre ces deux grandeurs ; seule exception toutefois le composé au magnésium. L'écart à la loi linéaire est généralement interprété comme une modification des forces interatomiques dans une série de composés isotypes (38). Ce phénomène a souvent été noté pour les produits au magnésium (39) et peut être attribué à une covalence plus marquée de la liaison.

III - REPARTITION DES ATOMES METALLIQUES ET PARAMETRES DE POSITION DES ATOMES D'OXYGENE

III.1 - Position du problème

La valeur du paramètre de la maille cubique (7,710 à 8,130 Å environ) , les groupes de recouvrement possibles (Pn3 ou Pn3m) permettent de supposer que les hydroxystannates, isotypes des hydroxydes

Tableau 9 - Paramètres des hydroxystannates

Formule	a Å $\pm$ 0,002 Å	D'après réf. (12)	D'après réf. (34)	D'après réf. (35)	a^3 (Å^3)	$R_{M^{2+}}$ d'après (37)
Ni Sn $(OH)_6$	7,711				458,5	0,69
Co Sn $(OH)_6$	7,749	7,78			465,3	0,74$_5$
Zn Sn $(OH)_6$	7,765		7,80		468,2	0,75
Mg Sn $(OH)_6$	7,780				470,9	0,72
Mn Sn $(OH)_6$	7,892	7,88		7,885	491,5	0,83
Cd Sn $(OH)_6$	8,023				516,4	0,95
Ca Sn $(OH)_6$	8,128	8,135	8,15		537	1

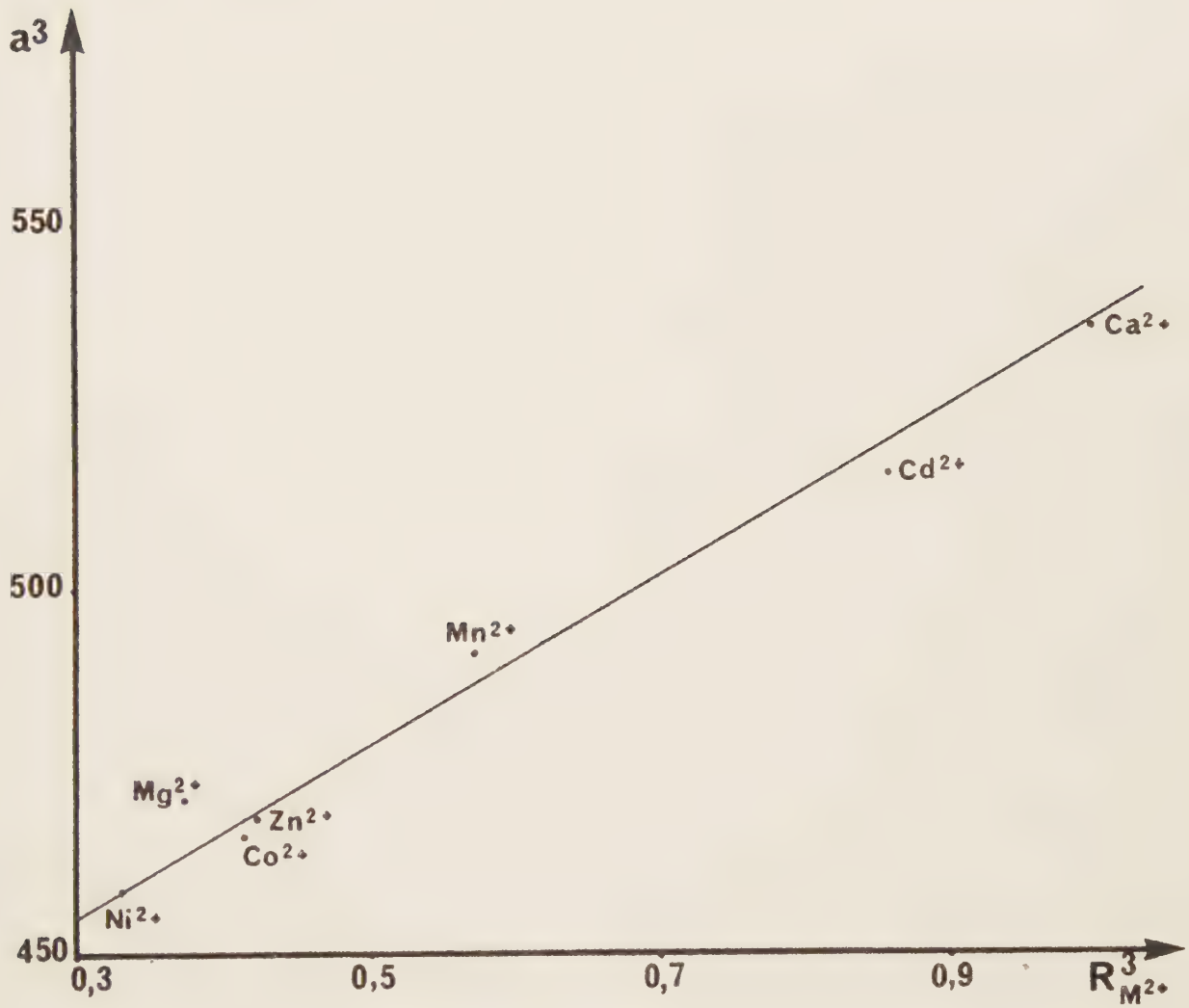
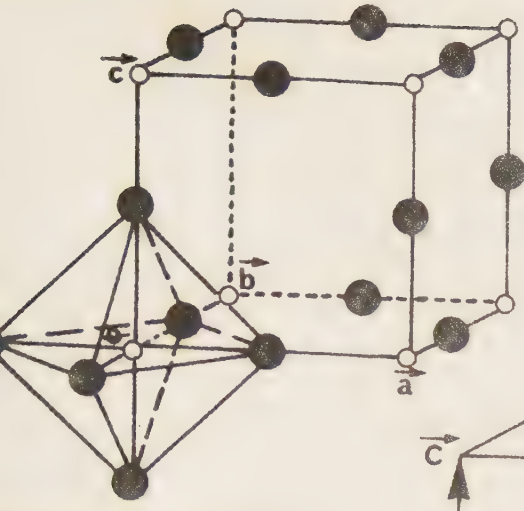


Fig 4

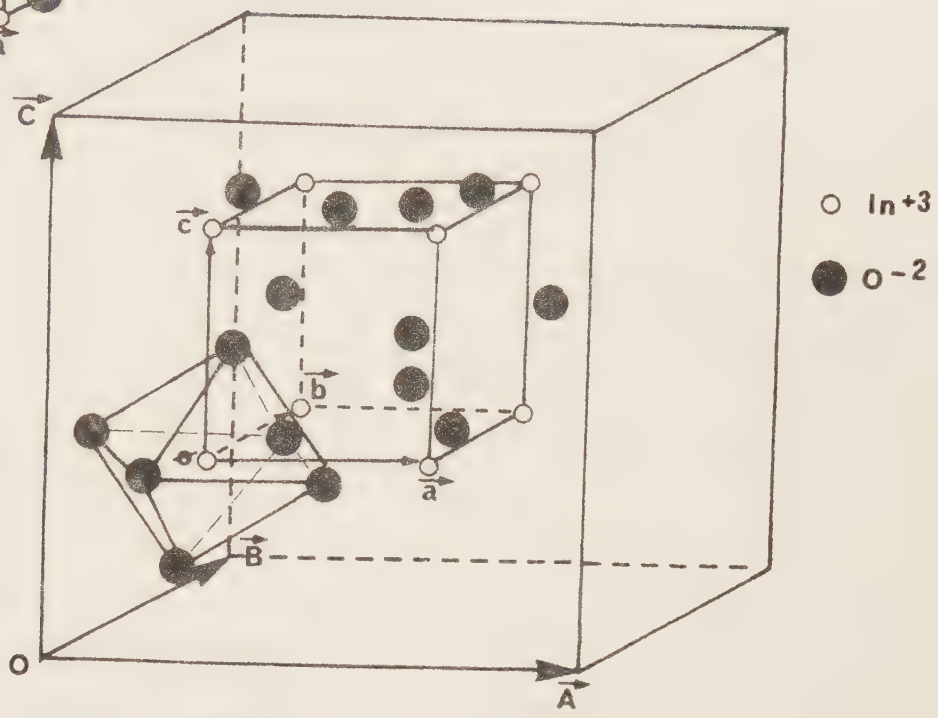
Variation du volume cristallin en fonction du cube du rayon de l'ion divalent

$AB(OH)_6$ cristallisent dans une structure dite "type ReO_3". Rappelons que ReO_3 (figure 5) est un oxyde cubique de paramètre 3,734 Å (40) et décrit dans le groupe spatial Pm3m [22]. Le rhénium occupe le centre du cube, les six oxygènes de la maille élémentaire entourent de façon octaédrique l'atome central. Il est possible aussi de décrire, de façon grossière, ReO_3 comme une perovskite lacunaire ABO_3 où l'atome B (ici Re) est en coordinence 6 et l'atome A en coordinence 12, est absent. Les hydroxydes $AB(OH)_6$ peuvent être décrits à partir de l'oxyde ReO_3, en maille de paramètre double voisin de 8 Å, où A et B, en coordinence octaédrique, occupent les positions du rhénium et l'oxygène des groupes hydroxydes celles de l'oxygène de ReO_3. Sur la figure 5, les oxygènes sont placés en position idéale entre chaque atome A et B. En fait, ils sont légèrement déplacés vers les lacunes dodécaédriques de la maille. Chaque oxygène est commun à deux octaèdres de coordinence, ce qui permet la réalisation d'enchaînement tridimensionnel d'octaèdres unis par leur sommet. Aucune hypothèse n'est faite ici sur la position des hydrogènes. Ces octaèdres limitent des "cages" en site de coordinence 12, de dimensions suffisamment importantes (dont l'arête est approximativement la moitié du paramètre de maille), sites occupés dans la structure perovskite. Le réseau des métaux est généralement ordonné : les atomes A et B dans la position du rhénium présentent un arrangement de type NaCl. S'il était totalement désordonné, un atome statistique $\frac{1}{2}(A + B)$ occuperait les sites octaédriques de la structure : ceci n'est réalisé à notre connaissance que lorsque A = B, comme dans $In(OH)_3$ ou $Sc(OH)_3$ (41). Enfin, un certain taux de désordre pourrait être envisagé qui dépendrait de la différence de taille des cations A et B, ou de tout autre facteur introduisant une différence importante entre les deux atomes ; les résultats cristallographiques que nous exposons dans le paragraphe suivant nous ont permis de mettre en évidence un tel phénomène dans les hydroxystannates.

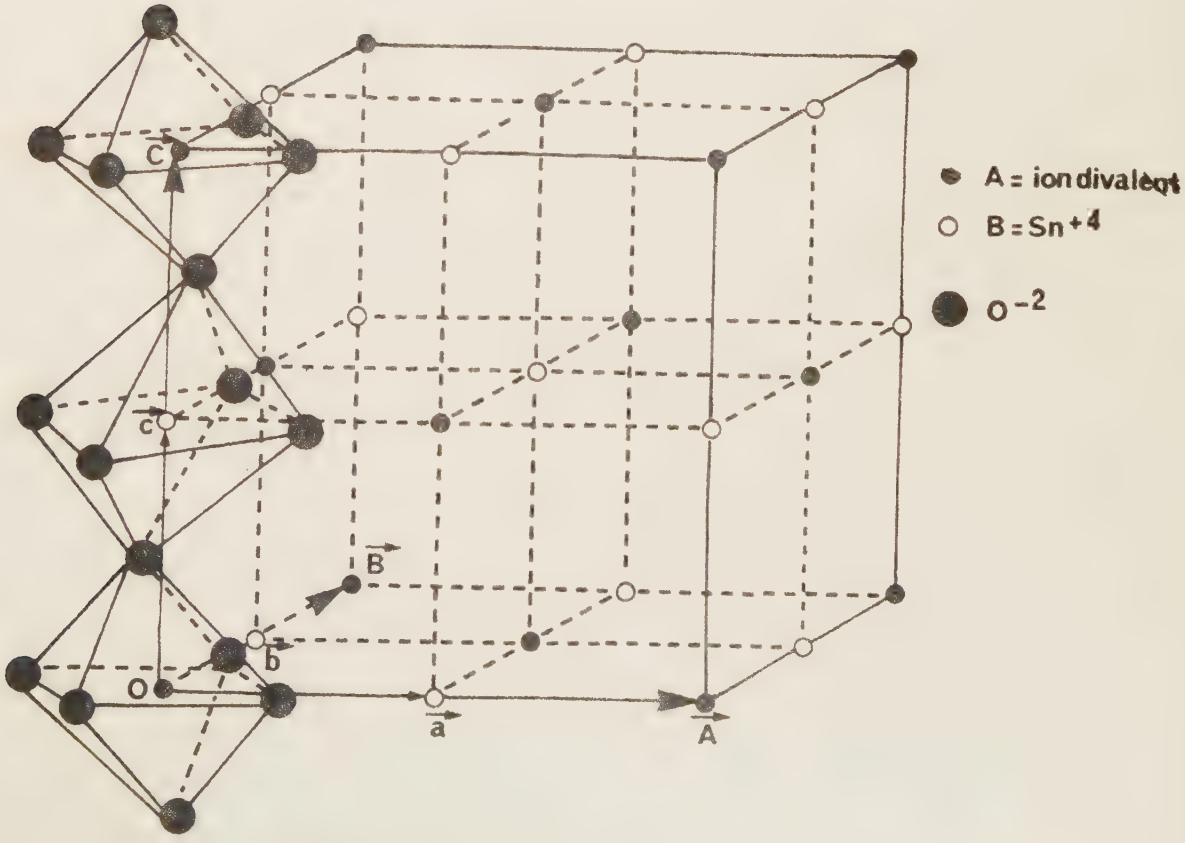
Les calculs d'affinement de structure ont été conduits à partir du groupe spatial le moins symétrique Pn3 [20], avec 4 motifs $M^{II}Sn^{IV}(OH)_6$ par maille conventionnelle, les atomes étant dans les



RUCTURE ReO_3



STRUCTURE $In(OH)_3$



STRUCTURE $AB(OH)_6$

Fig 5

positions cristallographiques suivantes (36) :

M^{II} en 4 b (0 , 0 , 0)

Sn^{IV} en 4 c (1/2, 1/2, 1/2)

O en 24 h (x , y , z)

l'origine étant choisie au centre de symétrie ponctuelle $\bar{3}$.

Le réseau métallique est supposé ordonné. Le taux de désordre est représenté par u dans la formule $\left[M_{(1-u)}\,Sn_{u}\right]\left[Sn_{(1-u)}\,M_{u}\right](OH)_6$: il est lié au taux d'occupation du site, défini au chapitre précédent par la relation $1 - u = \tau$. En fait le paramètre d'occupation introduit dans le calcul est pris égal à $\frac{1}{6} = 0,1666$ lorsque $\tau = 1$ (ou u = 0) , puisque le taux d'occupation du site de l'oxygène est considéré égal à l'unité. Au cours de l'affinement, ce paramètre variera autour de la valeur initiale 0,1666 , afin d'obtenir la valeur la plus probable pour u. Les valeurs initiales des coordonnées des oxygènes exprimées en fraction de paramètre de maille sont :

$$x = -0,06$$
$$y = 0,06$$
$$z = 0,26$$

Le choix de paramètres tels que $x \simeq y \simeq 0,06$ ou $-0,06$ entraînerait des distances O - O anormalement courtes de l'ordre de 2,2 Å (34)

III. 2 - Résultats pour $R_{M^{2+}} \geqslant 0,75$ Å (Zn, Mn, Cd, Ca)

- $ZnSn(OH)_6$

A partir des raies mesurées, 45 valeurs sont retenues pour le calcul d'affinement, car il n'est pas possible de tenir compte des plans trés faibles . L'indice d'incertitude R s'abaisse de 0,072 à 0,035. Les tableaux Annexe A_1, A_2 rassemblent les résultats. Le taux de désordre u est nul, la répartition est ordonnée dans le réseau métallique. La formule cristallographique est $\left[Zn\right]\left[Sn\right]\left[OH\right]_6$: le zinc et l'étain, tous deux en coordinence 6 présentent un arrangement de type NaCl.

- $\underline{MnSn(OH)_6}$

Le calcul est conduit à partir de 45 valeurs provenant des données expérimentales. L'indice d'incertitude passe de 0, 088 à 0, 048. (Tableaux Annexe A_3, A_4). Le taux de désordre est nul. La formule cristallographique est $[Mn][Sn][OH]_6$ avec le manganèse et l'étain en coordinence 6 , ordonnés suivant un arrangement type NaCl.

- $\underline{CdSn(OH)_6}$

A l'aide de 42 valeurs de facteurs de structure observés, l'affinement de structure a permis d'abaisser le facteur R de 0, 058 à 0, 029. L'ensemble des résultats est porté dans les tableaux Annexe A_5, A_6 .
Il faut noter que $CdSn(OH)_6$ est un cas particulier de la série des hydroxystannates, car le cadmium divalent et l'étain à l'état 4+ sont isoélectroniques (Z = 46). Il n'est donc pas question ici de chercher à déterminer un taux de répartition des cations dans le réseau métallique. Cependant Cd^{2+} et Sn^{4+} sont isoélectroniques aussi de In^{3+}. La structure de l'hydroxyde $In(OH)_3$ a été établie par Fricke et Seitz (40) : le paramètre de la maille cubique est de 7, 923 Å, le groupe spatial est Im3 et le type structural est aussi l'oxyde ReO_3. Nous exposerons plus loin les relations de symétrie de ces différentes structures hydroxydes. Disons seulement que la comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X de $CdSn(OH)_6$ et $In(OH)_3$ (figure 6) montre :

- l'isotypie des deux hydroxydes ; l'identité des facteurs électroniques des cations entraîne la présence de diffractions d'intensité comparable pour les plans d'indices pairs et l'extinction des diffractions d'indices impairs, systématique pour $In(OH)_3$ (raies interdites pour le groupe) et pratiquement totale pour $CdSn(OH)_6$. (Nous rappelons que le réseau métallique de $In(OH)_3$ est à la fois centré et à faces centrées et celui de $CdSn(OH)_6$ peut être l'un ou l'autre suivant qu'un ordre s'établit entre cadmium et étain).

- la présence de raies faibles d'oxygène dans $CdSn(OH)_6$ dues aux déplacements des atomes d'oxygène qui sont différents de ceux dans

Figure 6 - Cliché de diffraction des Rayons X
($\lambda_{K\alpha(\text{cuivre})} = 1,54$ Å)

$In(OH)_3$: le réseau n'y est plus centré. Ce phénomène traduit bien la présence dans le réseau métallique de deux atomes différents. C'est aussi ce déplacement qui explique que les raies d'indices impairs de $CdSn(OH)_6$ ne sont pas totalement éteintes, bien que faibles et inexploitables.

L'étude cristallographique montre bien que le réseau métallique est au moins partiellement ordonné, mais ne permet pas de conclure à l'ordre total. Nous proposons cependant la formule cristallographique traduisant l'ordre entre cadmium et étain $[Cd][Sn][OH]_6$ par souci de continuité dans la série des hydroxystannates isotypes, lorsque le rayon du divalent devient égal ou supérieur à 0, 75 Å.

- $\underline{CaSn(OH)_6}$

Le calcul d'affinement a été effectué à l'aide de 57 données bien que 61 observations aient pu être obtenues à partir des mesures d'intensités. Cependant les intensités des raies présentes aux petits angles de Bragg, sont entachées d'une erreur de mesure importante et nous n'en avons pas tenu compte. L'indice d'incertitude est abaissé de 0, 093 à 0, 064. Les tableaux Annexe A_7 , A_8, donnent l'ensemble des résultats. Aucune variation du taux d'occupation des sites cristallographiques n'étant significative, l'hypothèse d'une phase totalement ordonnée est confirmée et la formule est bien $[Ca][Sn][OH]_6$.

En résumé, il est possible de conclure à la présence de quatre phases isotypes : le divalent et l'étain y sont ordonnés dans un arrangement de type NaCl ; la variation du rayon du divalent ou du paramètre de la maille cubique n'entraîne que de très faibles variations dans les valeurs des paramètres d'oxygène, x et y restant constants et z augmentant très légèrement quand on passe du zinc au calcium, l'écart entre les valeurs extrêmes de z étant supérieur à 2 fois la valeur de l'écart-type ; le fait de débloquer les facteurs de température isotropes en fin de calcul laisse pour les trois atomes des valeurs raisonnables, les plus élevées correspondant à l'oxygène, sans pouvoir attribuer de réelle signification physique à ces résultats. L'indice d'incertitude est

excellent dans le cas de $ZnSn(OH)_6$ et $CdSn(OH)_6$, moins bon pour $MnSn(OH)_6$ et $CaSn(OH)_6$. Nous n'avons pas cherché à améliorer sensiblement cet accord, car les écarts-types concernant les paramètres atomiques sont suffisamment petits et la convergence a été obtenue à l'aide de deux itérations dans chaque étape des calculs.

III. 3 - Résultats pour $R_{M^{2+}} < 0,75$ Å (Ni, Co, Mg)

- $NiSn(OH)_6$

Le calcul d'affinement est effectué à l'aide de 41 valeurs observées. L'indice d'incertitude initial est de 0, 075 et s'abaisse à 0, 04, dans l'hypothèse où étain et nickel sont ordonnés sur les sites 4 b et 4 c ($\tau = 0,1666$ pour chacun d'eux). Cependant si l'accord sur les raies fortes est bon, les valeurs observées F_o pour les plans d'indices impairs sont systématiquement plus faibles que les valeurs calculées. Or les raies fortes sont celles d'indices tous pairs pour lesquelles les contributions au facteur de structure dues à la diffraction des atomes lourds s'ajoutent $\left[F_c \simeq 4 (f_{Sn} + f_{Ni})\right]$ alors que celles d'indices impairs, beaucoup plus faibles, correspondent à l'opposition de ces mêmes contributions $\left[F_c \simeq 4 (f_{Sn} - f_{Ni})\right]$. Cette observation conduit à supposer que le réseau métallique n'est peut-être pas totalement ordonné. L'introduction du paramètre u n'entraîne aucun changement dans la valeur du facteur de structure calculé lorsque h, k, l = 2 n , mais modifie celle du facteur de structure lorsque h, k, l = 2 n + 1 ; F_c est alors proportionnel au produit $4(1 - 2u)(f_{Sn} - f_{Ni})$. Le taux d'occupation du site de l'étain est abaissé de $0,1666$ à $0,160_6$ (on compte l'oxygène pour 1 dans la maille cubique) et l'écart-type est 0, 001, soit par mole d'hydroxyde une concentration en étain de $0,96_4 \pm 0,01$ atome. Pour ne pas modifier l'accord sur les valeurs F_c et F_o relatives aux diffractions d'indices pairs, nous avons alors supposer une répartition de 0, 006 (ramené à l'oxygène) dans les deux sites, soit un taux de répartition de $0,03_6$ par mole ; puis nous avons vérifié que la concentration en nickel du site (4 b) restait voisine de celle en étain du site (4 c) soit 0, 1606. Nous avons obtenu τ_{Ni} (site 4 b) = 0, 158 avec

un écart-type de 0, 003. Nous avons conservé les valeurs 0, 1606 et 0, 006 et affiné à nouveau les paramètres atomiques. L'indice d'incertitude est alors de 0, 038. Nous n'avons pas amélioré sensiblement l'accord global ; en effet les raies fortes ne sont pas modifiées par la répartition , mais l'accord sur les raies plus faibles est meilleur. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux Annexe A_9 , A_{10}. La répartition des atomes conduit à la formule cristallographique

$$\left[Sn_{0,04}\ Ni_{0,96}\right]\ \left[Ni_{0,04}\ Sn_{0,96}\right]\ \left[OH\right]_6$$

avec un taux de désordre de 4 % à 1 % près.

- $\underline{CoSn(OH)}_6$

A l'aide de 34 observations, l'affinement permet d'abaisser l'indice d'incertitude de 0, 11 à 0, 044. Une étude menée comme dans le cas précédent a conduit aux résultats rassemblés dans les tableaux Annexe A_{11}, A_{12}. Le taux de désordre ici est de 7 % à 2 % près et la formule cristallographique qui tient compte de cette répartition est :

$$\left[Co_{0,93}\ Sn_{0,07}\right]\ \left[Sn_{0,93}\ Co_{0,07}\right]\ \left[OH\right]_6$$

- $\underline{MgSn(OH)}_6$

Malgré un indice d'incertitude initial élevé de 0, 18, le calcul d'affinement a été entrepris et a permis d'abaisser l'indice d'incertitude à 0, 049, à l'aide de 44 données (la valeur $F_o(111)$ n'a été introduite qu'en fin de calcul). L'ensemble des résultats (tableaux A_{13} , A_{14}) permet de donner pour $MgSn(OH)_6$ un taux de désordre entre cations de l'ordre de 14 % à 2 % près et la formule cristallographique

$$\left[Mg_{0,86}\ Sn_{0,14}\right]\ \left[Sn_{0,86}\ Mg_{0,14}\right]\ \left[OH\right]_6$$

De l'étude de ces trois hydroxystannates (Ni, Co, Mn), il ressort nettement que ce qui les différencie est un réseau métallique non totalement ordonné. A première vue, ce phénomène semble dû à la proximité des rayons des M^{2+} avec celui de l'étain : $R_{Sn^{+4}} = 0, 69$ Å.

Mais alors que le rayon du nickel 2+ est le même que celui de l'étain (0, 69 Å), le taux de désordre observé dans $NiSn(OH)_6$ (4 %) est plus faible que celui de $CoSn(OH)_6$ ou $MgSn(OH)_6$. D'autre part, $CoSn(OH)_6$ présente un taux de désordre de 7 %, légèrement supérieur à celui du nickel, du même ordre de grandeur si l'on tient compte du domaine d'incertitude ; or le rayon de Co^{2+} est de 0, 74_5 Å alors que celui de Zn^{2+} est de 0, 75 Å et $ZnSn(OH)_6$ totalement ordonné. Enfin $MgSn(OH)_6$ présente là encore un comportement particulier si on le compare à ces voisins dans la série : son taux élevé de désordre 14 % est très supérieur à celui de $NiSn(OH)_6$ ou $CoSn(OH)_6$ alors que le rayon $R_{Mg^{2+}}$ (0, 72 Å) est intermédiaire entre $R_{Ni^{2+}}$ et $R_{Co^{2+}}$ et que le paramètre $a_{MgSn(OH)_6}$ est supérieur à celui du composé au zinc. Il est sûr que le facteur dimensionnel ne peut suffire à justifier l'ensemble de ces résultats. Une analyse plus fine des résultats cristallographiques (paragr. VI) conduira à des conclusions plus nettes.

On observe pour tous les composés, de faibles variations dans les valeurs des paramètres d'oxygène, x et y restant voisins à $\pm$ 0,01 près et z augmentant légèrement lorsque croît le paramètre de la maille cubique ; ceci traduit une bonne cohérence des résultats obtenus par les affinements. Les facteurs de température isotropes individuels, lorsqu'ils sont débloqués gardent des valeurs raisonnables : nous n'avons considéré qu'un facteur de température par site cristallographique même si deux atomes métalliques y sont présents.

Le tableau 10 rassemble les résultats les plus importants pour toute la série de composés étudiés : paramètre de la maille cubique, paramètres d'oxygène et taux de répartition des cations dans les sites octaédriques.

Tableau 10 - Comparaison des résultats

cristallographiques en fonction du divalent dans $M^{II}Sn(OH)_6$

Atome M^{II}	$R_{M^{2+}}$ d'après (37)	$a_{M^{II}Sn(OH)_6}$	paramètres de l'oxygène $-x \simeq +y$	z	taux de répartition sur les sites (4 c) et (4 b)
Ni^{2+}	0,69 Å	7,711 Å	0,069	$0,242_5$	0,04
Mg^{2+}	0,72 "	7,780 "	0,067	0,257	0,14
Co^{2+}	$0,74_5$ "	7,749 "	0,069	0,247	0,07
Zn^{2+}	0,75 "	7,765 "	0,070	0,256	0
Mn^{2+}	0,83 "	7,892 "	0,073	0,262	0
Cd^{2+}	0,95 "	8,023 "	0,075	0,262	0
Ca^{2+}	1 "	8,128 "	0,070	0,265	0

IV - DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON - OCTAEDRES DE COORDINENCE DE L'ETAIN ET DES DIVALENTS

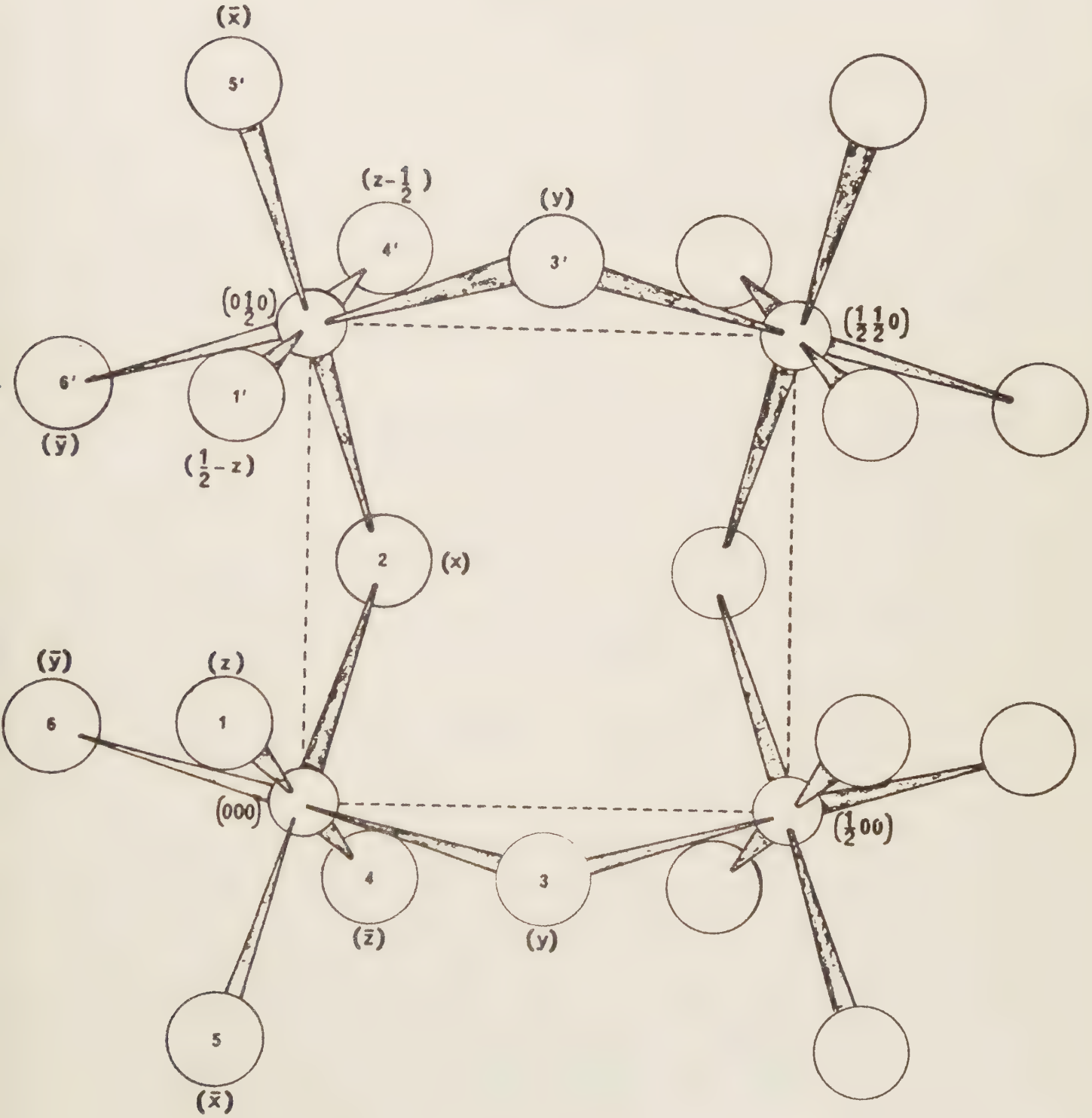
IV.1 - Résultats

L'étain et son partenaire divalent sont situés dans les sites octaédriques de symétrie ponctuelle $\bar{3}$, formés par les oxygènes de la structure. La figure 7 représente la projection dans le plan z = 0 de quatre octaèdres de coordinence, successivement pour le métal et l'étain. Pour chaque environnement, les trois oxygènes O_1, O_2, O_3, sont des atomes équivalents par application de la rotation C_3 autour de l'axe ternaire passant par l'atome central ; O_4, O_5, O_6, opposés respectivement à O_1, O_2, O_3, par l'inversion par rapport au centre métallique, sont aussi équivalents par la même opération C_3.

Il est intéressant d'évaluer la distance oxygène-métal (les six distances de l'octaèdre sont égales), l'angle de liaison autour du métal $\widehat{O_1 M O_2}$ (supplément de $\widehat{O_2 M O_4}$) ou $\widehat{O_1 Sn O_2}$ qui chiffre la déformation de l'octaèdre autour de l'axe ternaire, et pour chaque octaèdre les distances oxygène-oxygène les plus courtes, qui sont $d_{O_1 - O_2}$ et $d_{O_2 - O_4}$.

Si l'on examine l'enchaînement de ces polyèdres de coordinence, chaque oxygène appartient à la fois à l'octaèdre d'étain et à celui du divalent. Considérons les 2 octaèdres MO_6 autour de M en (0, 0, 0) et SnO_6 autour de Sn en (0, 1/2, 0). L'angle des liaisons M - O - Sn détermine la formation de chaînes tridimensionnelles de groupements MO_6 et SnO_6. Les distances oxygène les plus courtes entre octaèdres sont les distances de $d_{O_1 - O_1}$ et $d_{O_6 - O_6}$: en fait, les valeurs correspondantes sont très proches et sont rigoureusement égales si y = - x. Comme pour l'ensemble des composés, y reste très voisin de - x, nous ne noterons qu'une distance pour $d_{O_1 - O_1}$ ou $d_{O_6 - O_6}$. Enfin, il est intéressant d'examiner aussi la valeur de $d_{O_3 - O_3}$ (égale ou très proche de $d_{O_4 - O_4}$ pour les mêmes raisons) : $d_{O_3 - O_3}$ et $d_{O_2 - O_2}$ ($d_{O_2 - O_2}$ est, entre les octaèdres MO_6 où M en (0, 0, 0) et SnO_6 où

Fig 7 - Projection dans le plan z = 0 des octaèdres de l'étain $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$ et $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$ et du divalent $(0\ 0\ 0)$ et $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$.



Sn en (1/2, 0, 0), équivalente à $d_{O_1 - O_1}$ définie ci-dessus) permettent de construire , avec l'angle $\widehat{M\ O\ Sn}$, le polygone des liaisons métal-oxygène formé à partir de quatre cations à la même cote (fig. 7).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 11 . Y figurent, pour chaque composé, successivement :

- dans l'octaèdre SnO_6, la distance Sn-O, les 2 distances $d_{O_1 - O_2}$ et $d_{O_2 - O_4}$, l'angle de déformation $\widehat{O_1\ Sn\ O_2}$.
- dans l'octaèdre MO_6, la distance M - O, les 2 distances $d_{O_1 - O_2}$ et $d_{O_2 - O_4}$, l'angle de déformation $\widehat{O_1\ M\ O_2}$.
- entre les octaèdres MO_6-SnO_6, les 2 distances $d_{O_1 - O_1}$ (= $d_{O_2 - O_2}$) et $d_{O_3 - O_3}$, l'angle des chaînes d'octaèdres $\widehat{M - O - Sn}$.

Les valeurs des distances et des angles, accompagnées de l'écart-type, sont exprimées respectivement en Å, et en degrés.

Pour les composés partiellement désordonnés, les distances métal-oxygène sont celles entre l'oxygène et le site ponctuel occupé par le métal, Sn-O si l'étain est en plus grande proportion dans le site considéré, M-O s'il s'agit de l'atome métallique.

IV. 2 - Analyses des résultats

1° - Distances

Sur les diagrammes 8 et 9, figure la variation des distances Sn-O, M-O, O-O, les plus courtes dans chaque octaèdre et entre deux octaèdres, en fonction du paramètre de maille, ou du rayon du divalent ; dans le premier cas, les points représentatifs du composé au magnésium se situent immédiatement après ceux relatifs au composé du zinc ; dans le deuxième cas, c'est entre les points représentant la phase au nickel et ceux de la phase au cobalt que l'on trouve les indications relatives au magnésium.

Tableau II - Distances interatomiques et angles de liaison

Composé	$NiSn(OH)_6$		$MgSn(OH)_6$		$CoSn(OH)_6$		$ZnSn(OH)_6$		$MnSn(OH)_6$		$CdSn(OH)_6$		$CaSn(OH)_6$	
Octaèdre SnO_6	d(Å)	$\sigma_{(d)}$(Å)												
Sn - O	2,12	$0,02_5$	$2,02_5$	0,03	2,10	0,04	2,04	0,02	2,05	0,03	2,09	$0,04_5$	2,07	0,03
O_1 - O_2	3,10	$0,03_5$	2,96	0,04	3,06	0,05	2,99	0,03	3,01	0,04	$3,07_5$	0,06	$3,03_5$	0,04
O_2 - C_4	2,91	0,03	$2,76_5$	0,03	$2,87_5$	0,04	$2,77_5$	$0,02_5$	$2,77_5$	$0,03_5$	2,82	0,04	2,81	$0,03_5$
	θ(°)	σ_θ(°)												
O_1 Sn O_2	93,6	0,9	93,8	1	93,6	1,1	94,2	0,7	94,7	1	94,9	1,3	94,3	1
Octaèdre MO_6	d(Å)	σ_d(Å)												
M - O	2,02	$0,02_5$	$2,13_5$	0,03	2,06	0,04	2,13	0,02	2,23	0,03	2,27	$0,04_5$	2,30	0,03
O_1 - O_2	2,95	$0,03_5$	3,11	0,04	3,0	0,05	3,12	0,03	3,26	0,04	$3,32_5$	0,06	$3,35_5$	0,04
O_2 - O_4	2,75	0,03	2,93	0,03	2,81	0,04	$2,91_5$	$0,02_5$	3,04	$0,03_5$	3,09	$0,04_5$	$3,15_5$	$0,03_5$
	θ(°)	σ_θ(°)												
O_1 M O_2	94	0,9	93,5	1	93,8	1,1	93,9	0,7	93,9	1	94,2	1,2	93,5	0,9
Entre octaèdres MO_6 et SnO_6	d(Å)	σ_d(Å)												
O_1 - O_1	$2,79_5$	0,03	$2,85_5$	0,03	$2,80_5$	0,03	2,81	0,02	2,81	0,03	$2,82_5$	$0,03_5$	2,94	0,03
O_3 - O_3	4,92	0,03	4,93	0,03	4,94	0,03	4,97	0,02	5,11	0,03	5,22	$0,03_5$	5,21	0,03
	θ(°)	σ_θ(°)												
M O Sn	137,3	1,2	138,5	1,3	137,4	1,5	137	$0,9_5$	135,1	1,3	134	1,6	136,7	1,2

On remarque que (fig. 8) :

- la distance étain-oxygène, à l'exception de $NiSn(OH)_6$ et $CoSn(OH)_6$, varie peu pour l'ensemble des hydroxystannates y compris pour $MgSn(CH)_6$. Elle est sensiblement plus élevée pour les phases dont le divalent est le plus petit (Ni et Co).

- la distance métal-oxygène, augmente nettement quand on décrit la série, mais la variation, là non plus, n'est pas régulière, faible pour les composés du nickel et du cobalt, elle accuse une discontinuité importante du cobalt au zinc pour ensuite augmenter régulièrement jusqu'au calcium.

- les mêmes phénomènes s'observent lorsqu'on examine la variation des distances oxygène-oxygène pour chaque environnement :

. dans l'octaèdre $Sn\text{-}O_6$, d_{O-O} varie peu du zinc au calcium y compris le magnésium, et est plus élevée dans le cas du nickel et du cobalt.

. dans l'octaèdre MO_6, d_{O-O} augmente en fonction de la nature du divalent substitué dans le réseau, mais de façon discontinue lorsque l'on passe du cobalt au zinc.

- enfin, à la différence des autres distances oxygène, la distance O - O la plus courte entre octaèdres reste constante du nickel au cadmium, et garde une valeur proche de la plus courte des distances O - O réalisées dans un composé ; elle restera voisine de la distance O - O la plus courte de l'octaèdre NiO_6 ou CoO_6, de $NiSn(OH)_6$ et $CoSn(OH)_6$ et dans les autres cas, elle est proche de la distance O - O la plus courte dans l'octaèdre SnO_6. Deux exceptions cependant, ce sont $MgSn(OH)_6$ et $CaSn(CH)_6$ où cette distance O - O entre octaèdres n'est pas la plus courte des distances oxygène de la structure, et a une valeur moyenne entre celles relatives aux distances O - O dans SnO_6 et dans MgO_6 ou CaO_6.

Si l'on examine les variations des distances en fonction du rayon du divalent (fig. 9), on note exactement les mêmes phénomènes ;

Fig 8

Distance f(a)

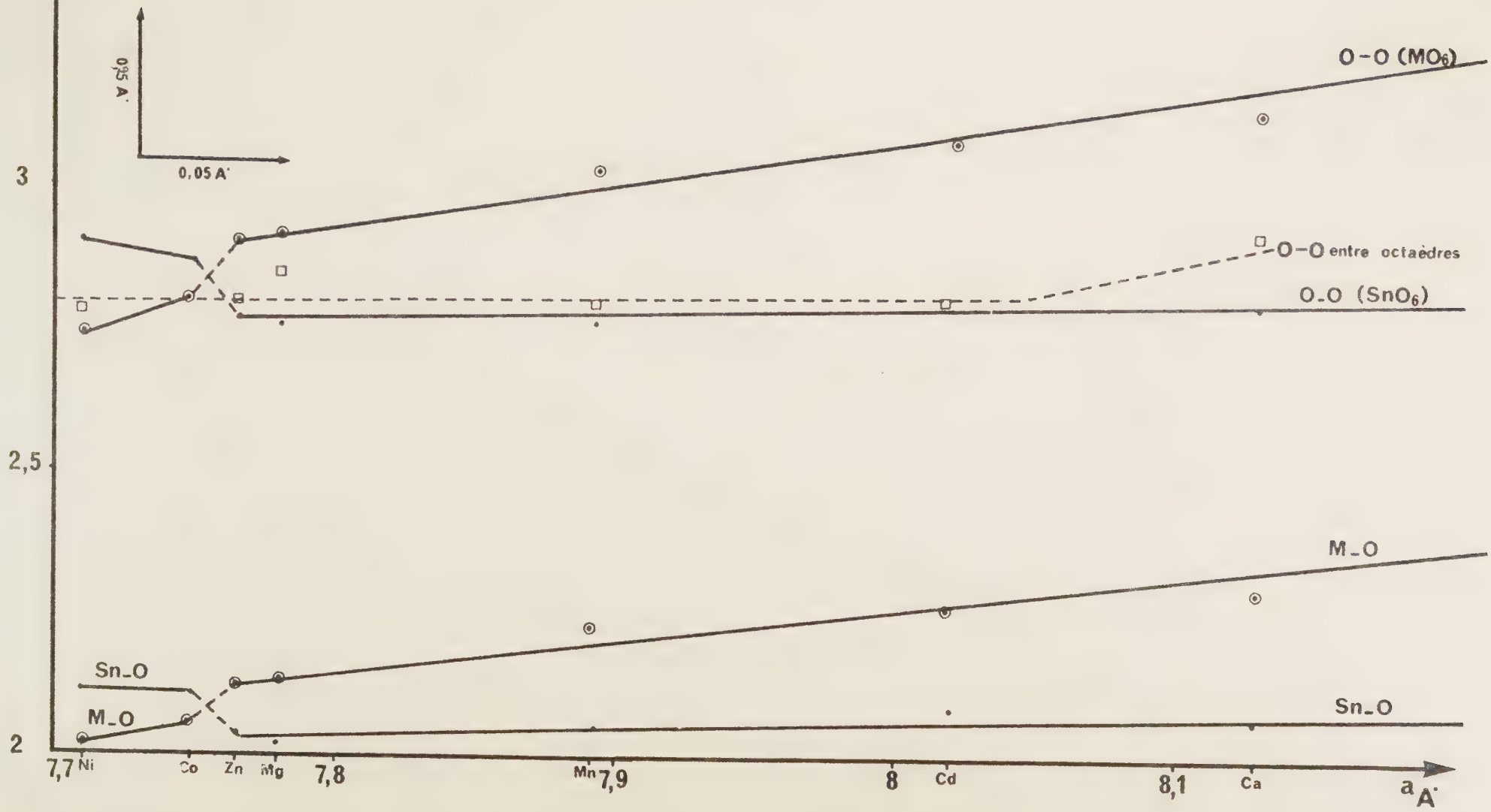
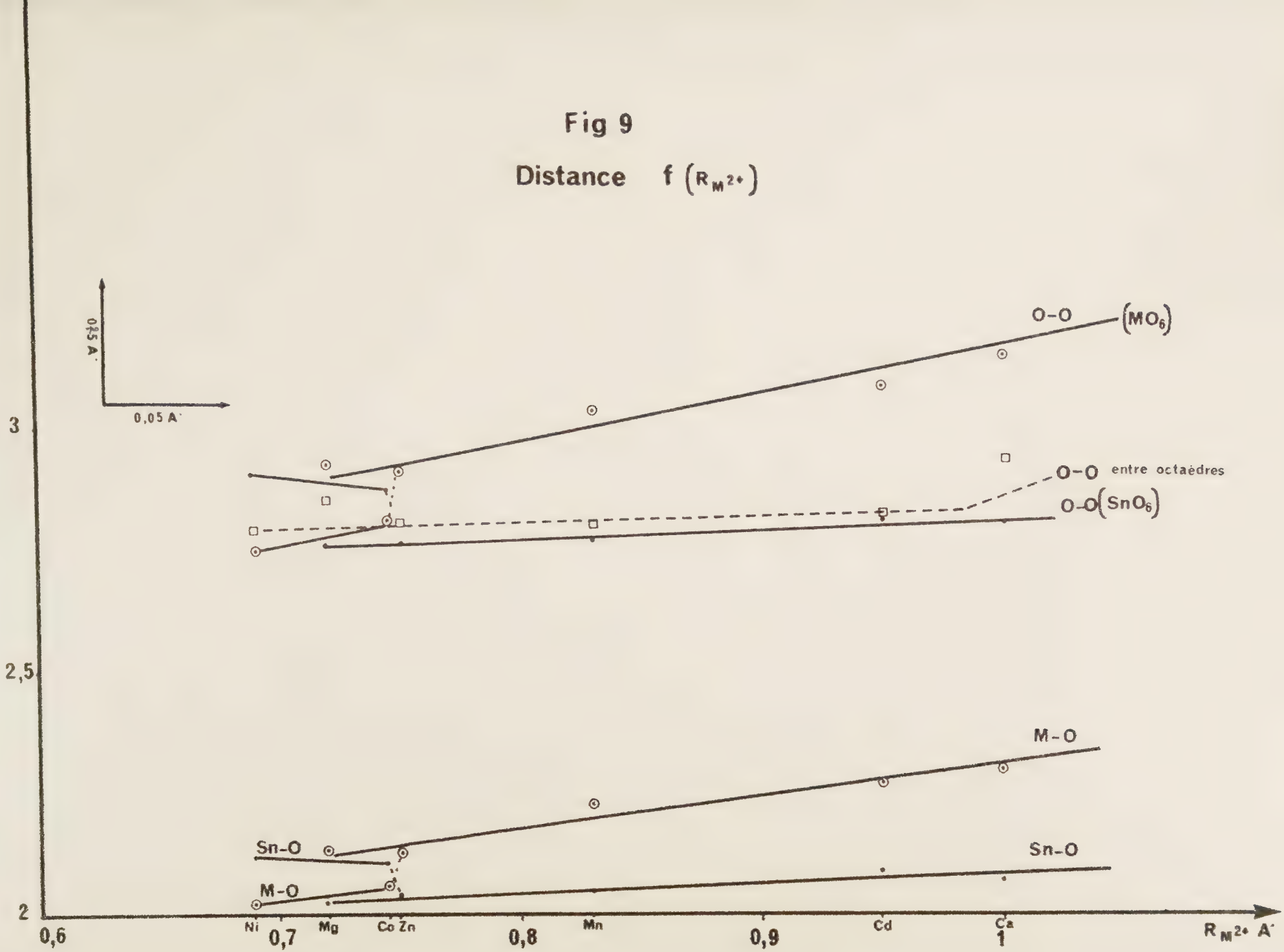


Fig 9

Distance f $(R_{M^{2+}})$



les distances calculées dans le composé au magnésium présentent le même comportement que leurs homologues dans les composés de rayon supérieur à 0, 75 Å .

En résumé, à l'exception de $NiSn(OH)_6$ et $CoSn(OH)_6$, tous les composés peuvent être caractérisés par un octaèdre de coordinence de dimensions plus petites autour de l'étain, qu'autour du divalent :

distance Sn-O inférieure à distance M-O

distances O-O dans SnO_6 inférieures aux distances O-O dans $M-O_6$.

Pour $NiSn(OH)_6$ et $CoSn(CH)_6$, c'est l'octaèdre de coordinence de l'étain qui est le plus important et la liaison Sn-O est plus longue que celle du nickel ou du cobalt à l'oxygène.

2° - Angles de liaisons

Un fait remarquable est à noter pour l'ensemble des composés de cette série : c'est la constance des angles de liaison.:

- au voisinage du métal, qu'il s'agisse de l'environnement de l'étain , ou de celui du divalent dans une même phase ou bien d'une phase à l'autre, quel que soit le divalent, l'angle des liaisons oxygène-métal-oxygène reste voisin de 94°. L'écart entre 2 valeurs angulaires est inférieur à l'écart-type dans un composé donné, et reste compris dans le domaine d'erreur d'un composé à l'autre.

- de même l'angle des liaisons M-O-Sn varie peu quand on examine les différentes valeurs calculées, quel que soit le composé, et oscille autour d'une valeur moyenne de 137°.

V - SYMETRIE CRISTALLINE DES HYDROXYDES DE FORMULE GENERALE $AB(OH)_6$ = SURSTRUCTURES DE L'OXYDE "TYPE ReO_3"

Les hydroxystannates font partie de la famille des hydroxydes de formule générale $AB(CH)_6$, caractérisés du point de vue chimique par le fait que la somme des nombres d'oxydation des éléments A et B est de 6. Il est intéressant de considérer les structures hydroxydes que forment les éléments successifs de la classification périodique de l'argent au tellure ; les possibilités suivantes existent :

Nombre d'oxydation de A	Nombre d'oxydation de B	Composé
3	3	$InIn(OH)_6$ ou $In(OH)_3$
2	4	$CdSn(OH)_6$
1	5	$AgSb(OH)_6$
0	6	$\square Te(OH)_6$

Au point de vue structural, ces hydroxydes peuvent tous être décrits à partir de l'oxyde ReO_3. Nous avons rappelé au début de ce chapitre la structure ReO_3 (paramètre a = 3, 734 Å , groupe d'espace Pm3m) et avons montré comment les hydroxydes $AB(OH)_6$ pouvaient être rattachés à ce type de structure (fig. 5) : l'arrangement atomique y est comparable si l'on considère les groupements OH à la place de l'oxygène de ReO_3, et les ions métalliques à la place du rhénium.

$In(OH)_3$ a été étudié par Schubert et Seitz (41) , puis par Christensen et Broch (42) , le paramètre est de 7, 923 Å et le groupe spatial Im3. Pour décrire cet hydroxyde, il est nécessaire de considérer une maille cubique de paramètre environ le double de celui de ReO_3(fig. 5) : $In(OH)_3$ présente par rapport à ReC_3 une surstructure dite surstructure de déplacement ; les raies de surstructure résultent de la multiplicité de

la maille conventionnelle et sont dues aux déplacements des oxygènes, c'est-à-dire à la déformation des octaèdres de coordinence autour de chaque indium.

Les hydroxystannates $M^{II}Sn^{IV}(OH)_6$ cristallisent dans une maille cubique de paramètre voisin de 8 Å, du même ordre de grandeur que celui de $In(OH)_3$, mais le groupe spatial n'est plus du type I mais P : les hydroxystannates possèdent par rapport à $In(OH)_3$ une surstructure de position où un ordre de type NaCl s'établit entre atomes métalliques M^{II} et Sn^{IV}, qui occupent les positions de l'indium dans $In(OH)_3$, soit le centre d'octaèdres déformés de l'assemblage des oxygènes.

Les composés $A^{I}B^{V}(OH)_6$ comme $AgSb(OH)_6$ ont été étudiés par Schrewelius (43) : $AgSb(OH)_6$ cristallise dans le système quadratique a = 8,01 Å, c = 7,38 Å de groupe spatial $P4_2/n$ et présente une organisation des cations Ag^{I} et Sb^{V} de type NaCl. L'arrangement atomique reste du même type que celui des hydroxydes $A^{II}B^{IV}(OH)_6$, les dimensions de la maille conventionnelle du même ordre de grandeur. Il s'agit là aussi d'une surstructure qui se rattache à ReO_3 et présente une déformation pseudo-cubique.

Dans les composés $\square B^{VI}(OH)_6$, existe un arrangement de type NaCl entre les lacunes et la particule B, il en est ainsi de $Te(OH)_6$. La forme cubique de $Te(OH)_6$ (44) est décrite par le groupe d'espace Fd3c ; la maille à 32 molécules, a pour paramètre 15,48 Å. C'est le dernier terme de cette série de surstructures : la présence de la lacune dans le réseau cationique nécessite pour sa description l'intervention d'une maille de paramètre double de celui des surstructures précédentes.

L'étude structurale de ces composés montre que tous peuvent être considérés comme des surstructures, au sens général du terme, (surstructure de position, surstructure de déplacement ou encore les deux phénomènes simultanés) de l'oxyde "type ReO_3".

Ces surstructures peuvent être classées par symétrie décroissantes en allant de l'oxyde ReO_3 à $AgSb(OH)_6$ et $\square$ $Te(OH)_6$:

- dégradation de la symétrie ponctuelle autour de l'ion métallique :

Ion métallique	Re	In	(Cd, Sn)	(Ag, Sb)	Te
Groupe de symétrie ponctuel	$\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$ (O_h)	$\bar{3}$ (S_6)	$\bar{3}$ (S_6)	$\bar{1}$ (C_i)	$\bar{3}$ (S_6)

L'octaèdre de coordinence est de symétrie idéale dans ReO_3 et très nettement déformé dans les hydroxydes : $\bar{3}$ (S_6) , $\bar{1}$ (C_i) sont sous-groupes de $\frac{4}{m}\,\bar{3}\,\frac{2}{m}$ (O_h).

- décroissance de la symétrie spatiale : (tableau 12) les groupes d'espace qui caractérisent chacun des exemples donnés Im3 , Pn3m ou Pn3, Fd3c, $P4_2/n$, sont tous sous-groupes de Pm3m (ReO_3) et peuvent être classés d'après "un degré de symétrie conservé" (1 pour Pm3m, 48 pour $P4_2/n$) (45).

On peut remarquer que les composés $In(OH)_3$, $CdSn(OH)_6$, $AgSb(OH)_6$ présentent la particularité d'être isoélectroniques ; en effet tous les éléments considérés de l'argent au tellure dans leur état d'oxydation apparent ont le même nombre atomique effectif, ce fait se traduit par une identité des diagrammes de rayons X : identité des intensités des raies de structure aux déformations près du réseau ; absence pratiquement des raies de surstructure de position ; seules apparaissent les raies de surstructure de déplacement.

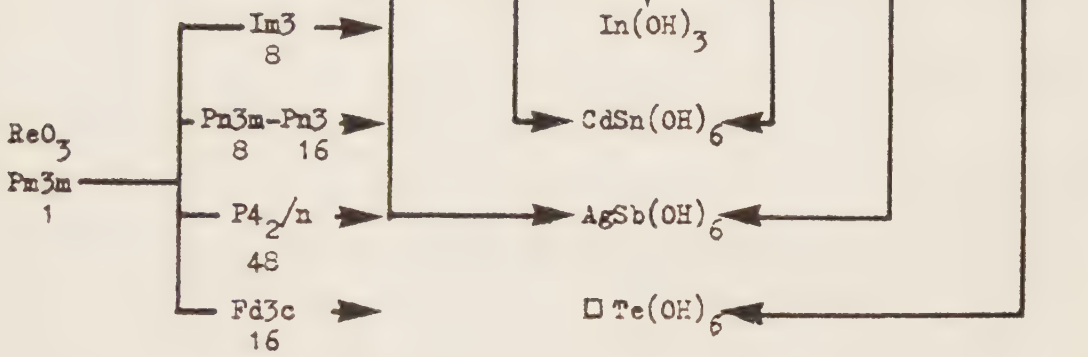
VI - DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS

Les sept hydroxystannates étudiés (Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Cd) sont isostructuraux : ils présentent tous une surstructure de position et de déplacement par rapport à l'oxyde type ReO_3 et complètent la famille des hydroxydes doubles $AB(OH)_6$ avec en particulier $CdSn(OH)_6$ isoélectronique de $In(OH)_3$, $AgSb(OH)_6$ ou $\square\,Te(OH)_6$.

Une étude cristallographique approfondie a permis de mettre en évidence que :

Tableau 12 - Comparaison des hydroxydes $AB(OH)_6$.

M	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Z	47	48	49	50	51	52
Z ap.	46	46	46	46	46	46



si $R_{M^{2+}} < 0,75$ Å un certain désordre existe dans le réseau métallique, mais le taux de désordre ne peut pas être quantitativement relié au rayon de l'ion divalent.

si $R_{M^{2+}} \geqslant 0,75$ Å le réseau métallique est totalement ordonné.

Après l'analyse des résultats de calcul des distances interatomiques et des angles de liaison, on observe :

1) une constance remarquable des angles de liaison

. l'angle de l'octaèdre de coordinence , quel que soit l'élément au centre de l'octaèdre , est de 94°, soit un écart de 4° par rapport à la géométrie idéale.

. l'angle que forment les chaînes d'octaèdre est de l'ordre de 137° quel que soit le composé étudié.

2) une discontinuité importante dans la variation de toutes les distances caractéristiques de chaque octaèdre de coordinence

discontinuité dans la valeur Sn - O
" " M^{II} - O
" " C - O de SnC_6
" " C - O de MC_6

3) une distance entre octaèdres constante, voisine de 2, 80 Å (0, 03) à l'exception de $MgSn(OH)_6$ et $CaSn(OH)_6$ où elle est légèrement supérieure, 2, 90 Å environ.

- Cette constance des angles de liaison traduit le rôle prépondérant de l'arrangement anionique dans la cohésion de l'édifice cristallin: la structure hydroxyde $AB(OH)_6$ est caractérisée sûrement par la déformation de l'octaèdre de coordinence formé par les groupements OH^- et par la façon dont s'enchaînent ces octaèdres dans les trois directions de l'espace. On retrouve en effet dans $In(OH)_3$ (42) un angle de 94° pour l'octaèdre $M(OH)_6$ et un angle de 134° pour l'angle des chaînes d'octaèdres; de même dans $M^{II}Pb(OH)_6$ (16) l'angle de l'octaèdre déformé est de 94°, l'angle des chaînes, un peu plus faible dans ce cas, vaut 131°. De plus,

il a été montré (34) dans le cas de $CaSn(OH)_6$ que les liaisons hydrogène se situaient entre octaèdres , et c'est entre octaèdres que nous avons trouvé une distance oxygène-oxygène constante , voisine de 2, 8 Å ; il est probable que dans toute la série des hydroxystannates les liaisons hydrogène soient disposées de façon analogue et contribuent ainsi à la stabilité du réseau anionique.

- Le facteur dimensionnel peut expliquer la présence d'un certain désordre du réseau métallique pour les cations de plus petit rayon,plus proches de l'étain (0, 69 Å) : mais ce seul facteur ne permet pas de justifier le taux de désordre de 14 % dans le composé au magnésium. Il n'explique pas davantage les discontinuités observées dans les distances interatomiques pour les composés au cobalt et au nickel . On peut toutefois justifier de façon qualitative la présence d'un ordre cationique pour les composés au magnésium, au cobalt et au nickel, si l'on classe par ordre croissant les distances Sn-O de l'octaèdre $Sn(CH)_6$ (tableau 13) : $\overline{[Sn(OH)]}_6$ passe de 2, 02 Å dans $MgSn(OH)_6$, distance la plus faible, à 2, 12 Å dans $NiSn(OH)_6$, distance la plus élevée.

Tableau 13 - Ordre des distances $\overline{[Sn(OH)]}_6$

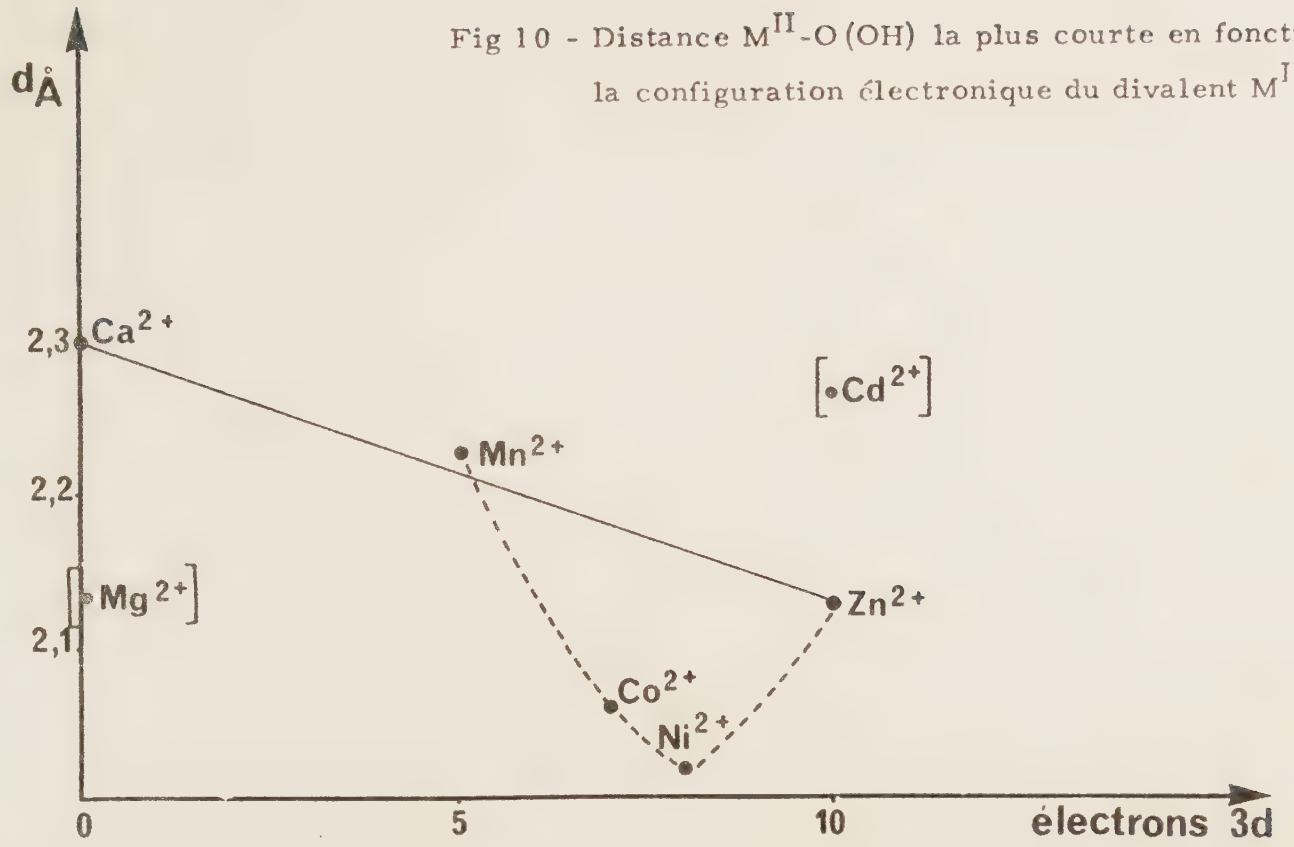
Composés $M^{II}Sn(OH)_6$	$\overline{d}(Sn-O_6)$
Mg	2, 02
Zn	2, 04
Mn	2, 05
Ca	2, 07
Cd	2, 09
Co	2, 10
Ni	2, 12

L'ordre serait lié à l'écart présenté par cette distance $\overline{[Sn-(OH)]}_6$ à la valeur moyenne observée dans les hydroxystannates , qui est environ de 2, 06 Å. L'existence des composés au cobalt, nickel et magnésium pourrait ainsi s'expliquer par la possibilité de compensation des distances relatives cation-anion. Il est probable que le fait que nous n'ayons pu réaliser

la synthèse de produits au béryllium ou au strontium ou au baryum de même structure soit dû à la différence trop grande des dimensions respectives de ces ions divalents et de l'étain IV.

- La discontinuité dans la variation des distances interatomiques en fonction du rayon du divalent M^{II} ou du paramètre de maille, peut être interprétée par la présence dans le réseau cristallin d'éléments de configuration électronique différente : ions divalents à sous-couche électronique vide, ou non remplie, ou pleine. Si l'on représente sur un diagramme (fig. 10), la variation de la distance M^{II}-O en fonction du nombre d'électrons 3 d, on note l'alignement des points représentatifs des composés au calcium, manganèse et zinc : les configurations respectives $3\,d^0$, $3\,d^5$ et $3\,d^{10}$, dans leur état fondamental , gardent une symétrie sphérique. La théorie du champ cristallin, à condition de rester dans une approche champ faible, montre que dans ce cas , le potentiel perturbateur ne lève pas la dégénérescence du terme fondamental. L'énergie de liaison est le résultat des effets attractifs et répulsifs entre noyaux et électrons du métal au centre de la sphère de la coordinence et des ligands : toutes choses égales par ailleurs, elle varie faiblement et de façon monotone en fonction de la charge effective du noyau métallique. C'est ce que traduit la décroissance régulière de d_{M-O} quand on passe du calcium au zinc. Tout écart à la courbe intrapolée est interprétée par une énergie de stabilisation supplémentaire. On note dans $NiSn(OH)_6$ et $CoSn(OH)_6$ des distances Ni-O et Co-O nettement inférieures aux valeurs données par interpolation pour des ions d^8 et d^7. A l'aide de la théorie du champ cristallin, on démontre que, pour des configurations à couches non remplies, se produit un abaissement d'énergie du terme fondamental par suite de l'effet de la composante non sphériquedu potentiel créé par l'environnement. Les distances M-O plus faibles pour le nickel et le cobalt traduisent la valeur d'une énergie supplémentaire de stabilisation du réseau due au champ cristallin. Ce phénomène a été interprété dans de nombreux composés binaires oxydes, sulfures, etc ... des éléments de la 1ère série des métaux de transition (46). La théorie montre qu'en symétrie octaédrique , l'effet de stabilisation du fondamental est de 12 Dq pour un ion $3\,d^8$ et de 6 Dq pour un ion $3\,d^7$, dans

Fig 10 - Distance M^{II}-O (OH) la plus courte en fonction de la configuration électronique du divalent M^{II}.



l'hypothèse champ faible. Les points représentatifs des distances M-O relatives aux composés du magnésium et du cadmium sont nettement à l'extérieur de la droite $d_{M-O} = f$ (électrons 3 d) puisque ces éléments ne font pas partie de la 3ème période de la classification périodique.

2ème PARTIE : MISE EN EVIDENCE D'EAU NON STOECHIOMETRIQUE PAR DECOMPOSITION DES HYDROXYSTANNATES

La présence d'eau excédentaire par rapport à la formule stoechiométrique $M^{II}Sn(OH)_6$ est mise en évidence par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle. Nous avons étudié de façon plus approfondie le comportement sous l'action de l'élévation de la température de deux composés :

- l'hydroxystannate de cadmium pour lequel des échantillons issus de modes préparatoires différents ont été comparés,

- l'hydroxystannate de manganèse.

La mesure de la taille des cristallites par l'étude des profils de raies de diffraction X ou par microscopie électronique, la mesure de la variation du paramètre cristallin, l'étude des intensités des diffractions X, fournissent des renseignements utiles pour essayer d'interpréter la présence de cette eau, son rôle dans la structure.

I - DECOMPOSITION DES HYDROXYSTANNATES

I.1 - Résultats expérimentaux

Les échantillons ont été séchés au dessicateur sous vide dynamique, à la température ordinaire, pendant 12 heures environ.

Tous les thermogrammes présentent une perte de poids continue (fig. 11). La température de début de départ de l'eau varie d'un produit à l'autre de 40° à 150° environ. Il en est de même de celle de fin de deshydratation : cette température de début du palier à poids constant, se situe entre 380° et 550° suivant le composé étudié.

L'analyse thermique différentielle indique un effet fortement endothermique qui correspond à la décomposition des hydroxydes suivant la réaction :

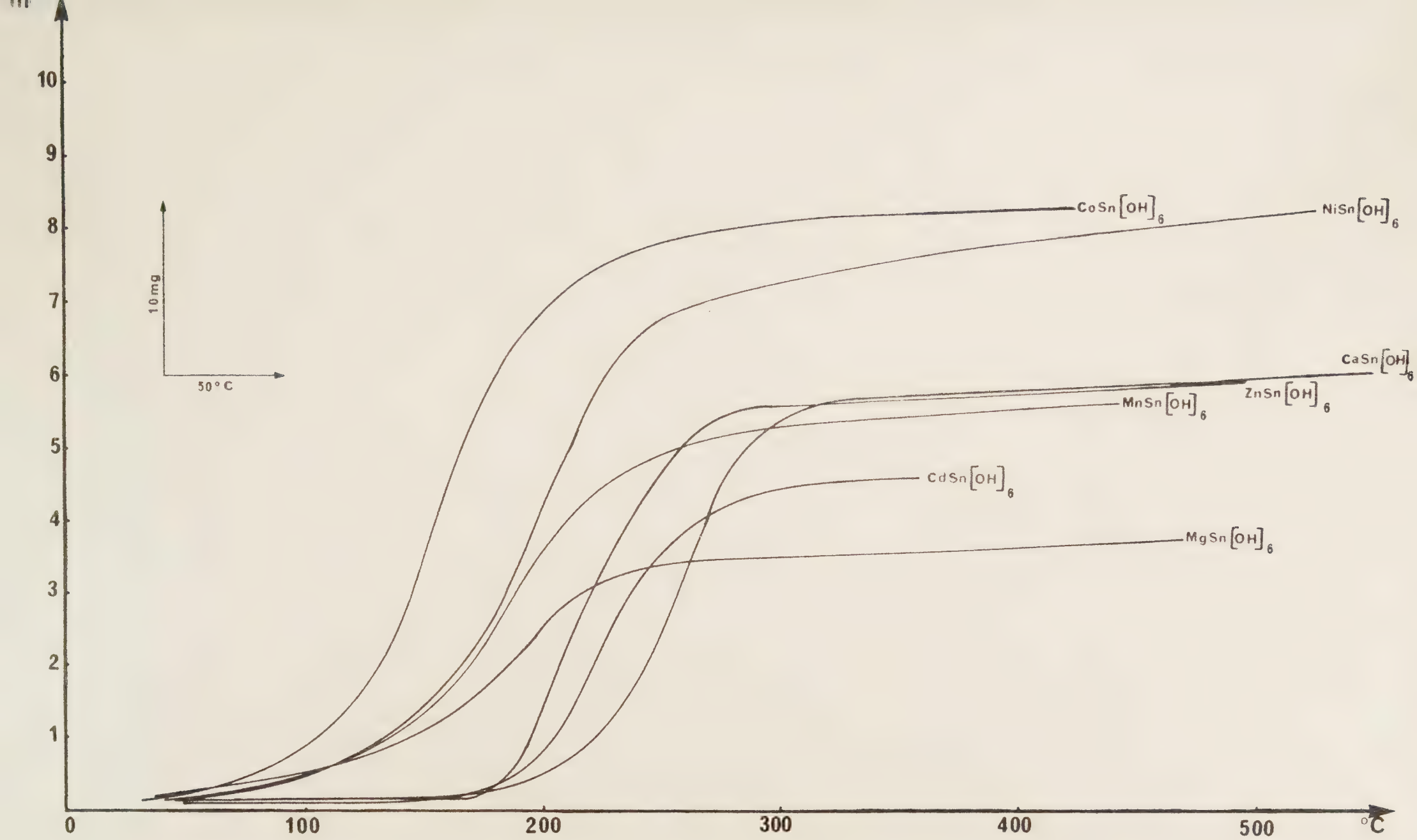


Fig 11 Thermopesées

$$M^{II}Sn(OH)_6 \longrightarrow M^{II}SnO_3 + 3\ H_2O\nearrow$$

la formule $M^{II}SnO_3$ désigne la composition globale du résidu solide sans présumer de la nature des phases présentes. Mais souvent les tracés de l'A. T. D. révèlent d'autres pics endothermiques traduisant un phénomène beaucoup plus faible, à température plus basse (voir les courbes de $CdSn(OH)_6$).

L'évaluation de la perte de poids d'après les thermogrammes révèle une teneur en eau supérieure aux 3 molécules de constitution. La composition des hydroxystannates correspond à la formule globale :

$$M^{II}Sn(OH)_6\ ,\ x\ H_2O$$

L'A. T. D. suggère la présence de cette eau peu liée, son départ ayant lieu avant celui de l'eau de constitution. Par contre, l'A. T. G. ne permet pas de séparer les deux phénomènes : nous pouvons seulement situer de façon approximative la température où l'hydroxyde est déshydraté mais pas encore décomposé, comme l'abscisse du point obtenu en retranchant de la perte totale en eau la quantité correspondant à l'eau de constitution.

Dans le tableau 14, sont rassemblés les résultats de l'analyse thermopondérale : les formules globales $M^{II}Sn(OH)_6$, x H_2O y figurent avec l'erreur correspondante sur la détermination de x ainsi que la température de début de décomposition "calculée" et celle de fin de décomposition.

I. 2 - Discussion

La teneur en eau varie depuis 0, 3 moles pour $CdSn(OH)_6$ à 2, 1 moles pour $MnSn(CH)_6$. Seul $MgSn(OH)_6$ aux erreurs de mesure près ne semble pas hydraté.

Du seul examen des thermogrammes, il est difficile de trouver un paramètre qui détermine x dans la formule $M^{II}Sn(OH)_6$, x H_2O.

Des mesures calorimétriques et des données cinétiques obtenues sur les hydroxystannates ont été rapportées par Ramamurthy et

Tableau 14 - Résultats de l'analyse thermopondérale.

Ion divalent M^{II}	Formule globale $M^{II}Sn(OH)_6, x\ H_2O$ ($\pm \varepsilon$)	Température calculée de début de décomposition (approximative)	Température expérimentale de fin de décomposition (début de palier)
Mg^{2+}	$MgSn(OH)_6$	60°	450°
Ca^{2+}	$CaSn(OH)_6$, 0,94 H_2O ($\pm$ 0,02)	230°	550°
Mn^{2+}	$MnSn(OH)_6$, 2,10 H_2O ($\pm$ 0,09)	145°	400°
Co^{2+}	$CoSn(OH)_6$, 0,81 H_2O ($\pm$ 0,02)	135°	400°
Ni^{2+}	$NiSn(OH)_6$, 1,10 H_2O ($\pm$ 0,02)	170°	520°
Zn^{2+}	$ZnSn(OH)_6$, 0,38 H_2O ($\pm$ 0,01$_5$)	190°	480°
Cd^{2+}	$CdSn(OH)_6$, 0,30 H_2O ($\pm$ 0,05)	160°	400°

Secco (47), mais ces auteurs procèdent à un séchage à 110°C des précipités avant l'analyse thermique de façon à éliminer toute eau non stoechiométrique ; d'autre part, ils ne tiennent pas compte de facteurs qui influent sur la cinétique de décomposition comme la taille des cristallites. Divers travaux effectués au laboratoire du Professeur Barret (48) ont montré combien est complexe l'influence du paramètre lié à la division du solide sur l'évolution de celui-ci lorsqu'il est mis hors d'équilibre.

Dans le but d'approfondir la structure cristalline des hydroxystannates et d'étudier la présence de l'eau excédentaire dans cette structure, nous avons examiné de façon plus détaillée les deux hydroxydes $CdSn(OH)_6$ et $MnSn(OH)_6$ puisque ce sont les composés qui contiennent les quantités d'eau en excès respectivement la plus faible et la plus élevée de toute la série.

II - ETUDE DES HYDROXYSTANNATES DE CADMIUM ET DE MANGANESE

Cette étude va essayer de trouver la relation entre la taille des cristallites, le paramètre de maille, les intensités des diffractions X et la quantité d'eau "encagée" dans la structure.

II. 1 - $CdSn(OH)_6$, $x\ H_2O$

1° - Rôle du mode préparatoire

Nous avons comparé des échantillons issus de préparations différentes :

échantillon n°1 : en milieu de carbonate

échantillon n°2 : en milieu d'ammoniaque

échantillon n°3 : en milieu d'acide nitrilotriacétique (NITA)

Les échantillons 2 et 3 sont obtenus d'après la méthode décrite au

chapitre I, en présence d'agent complexant.

Les clichés de diffractions X révèlent la présence d'une phase unique bien cristallisée. Le paramètre cristallin et la teneur en eau ont les valeurs suivantes :

	paramètre ($\pm$ 0, 002 Å)	teneur en eau excédentaire
échantillon n° 1	7, 995 Å "	0, 34 H_2O ($\pm$ 0, 05)
échantillon n° 2	8, 002 Å "	0, 73 H_2O ($\pm$ 0, 06)
échantillon n° 3	8, 023 Å "	0, 30 H_2O ($\pm$ 0, 05)

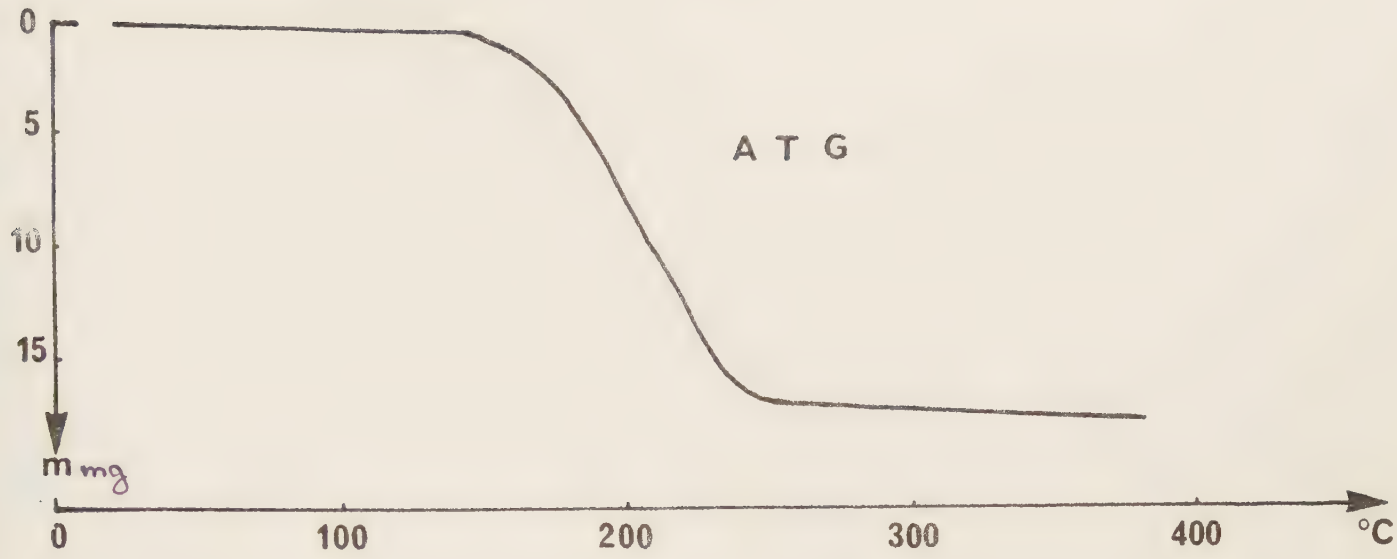
Ces résultats ont été obtenus après dessication sous vide dynamique et l'eau dosée représente la totalité de l'eau retenue par le solide, à l'exception de l'eau de constitution.

Les tracés d'A. T. D. (fig. 12, 13, 14) révèlent avant le pic fortement endothermique de décomposition de l'hydroxyde, d'autres pics faiblement endothermiques : un à 60° pour l'échantillon 1, deux pics à 60° et 120° pour l'échantillon 2, trois pics à 50°, 130° et 180° pour l'échantillon 3.

2° - Variation du paramètre cristallin en fonction du départ de l'eau excédentaire

Pour chaque échantillon, après chaque effet enthalpique décelé par l'A. T. D. nous avons mesuré le paramètre cristallin : les échantillons 1 et 2 ne montrent aucune variation de paramètre tant que la structure hydroxyde est maintenue. L'échantillon 3 garde un paramètre constant jusqu'à 150°, mais présente à 200° une diminution de 2.10^{-3} Å: la mesure est précise à $0,5.10^{-3}$ Å près.

Après le pic de décomposition, la structure hydroxyde disparaît, une phase amorphe est présente dès 400°C. Les figures 12, 13, 14, montrent les tracés des analyses thermiques relatives à chaque échantillon : y sont portées également les valeurs des paramètres cristallins mesurés après chaque pic endothermique.



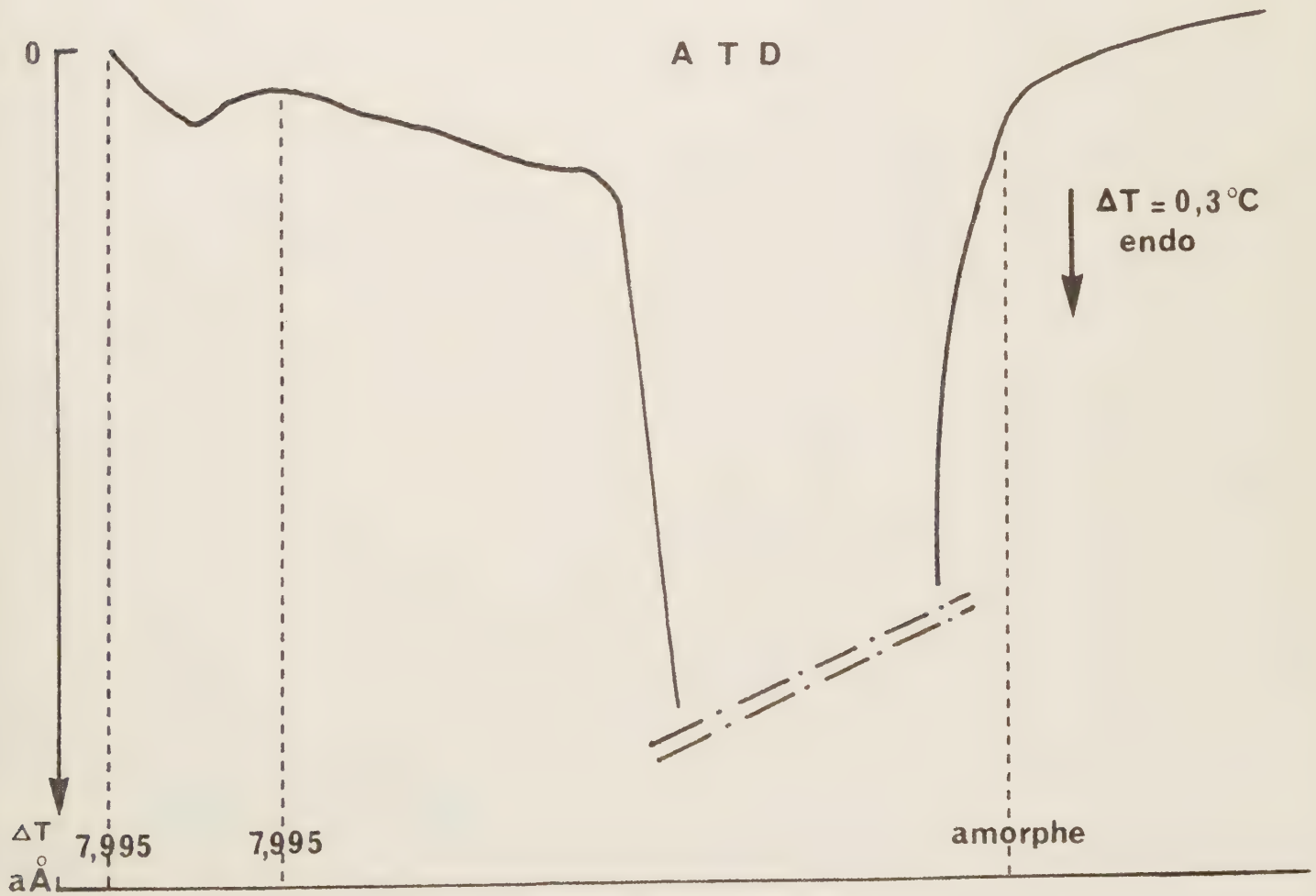


Fig 12 $CdSn(OH)_6$, x H_2O [1]

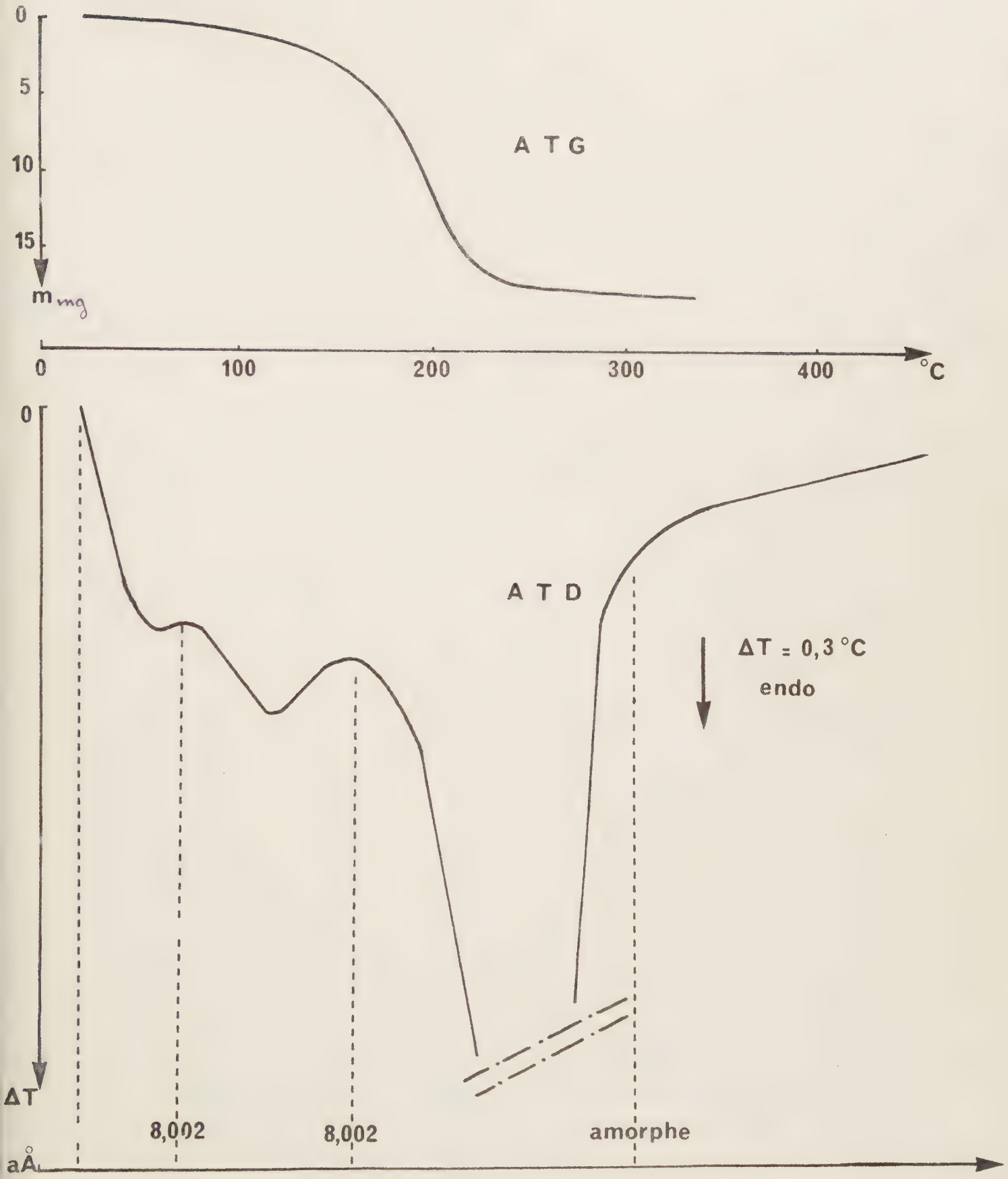


Fig 13 $CdSn(OH)_6 , x H_2O$ [2]

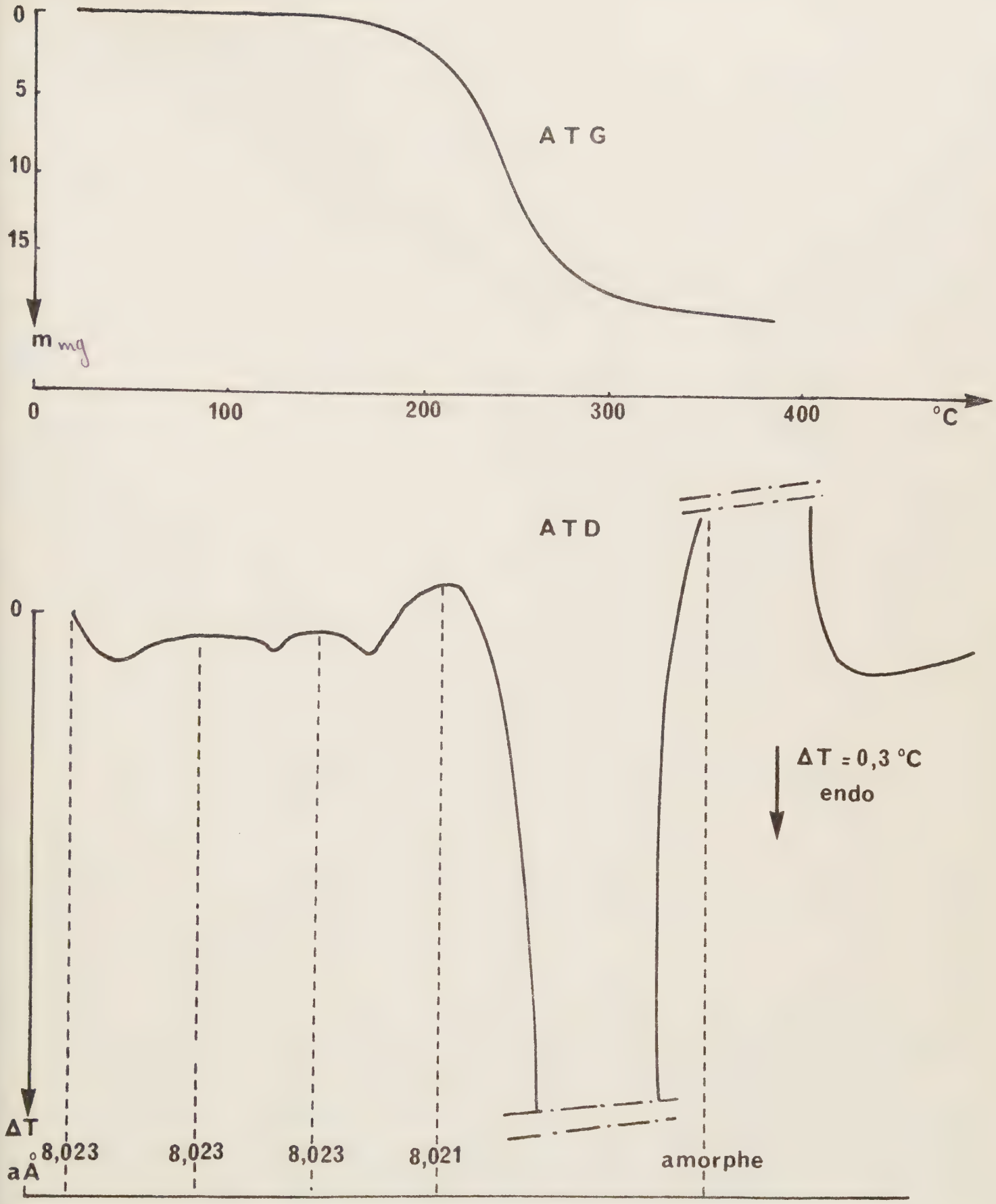


Fig 14 $Cd\,Sn\,(OH)_6\,,\,x\,H_2O$ [3]

3° - Taille des cristallites

Une évaluation du diamètre apparent moyen des cristallites d'après la méthode de Scherrer, conduit aux résultats suivants : la précision est de 10 % en négligeant l'erreur systématique due à l'effet de taille de l'étalon choisi , et la possibilité d'existence de domaines microcristallins.

échantillon 1	échantillon 2	échantillon 3
850 Å	500 Å	1300 Å

La microscopie électronique fournit de meilleurs résultats , à condition de pouvoir disperser la poudre sur la grille du microscope pour individualiser les cristallites. Nous avons pu, sans difficultés, isoler de nombreux grains de l'échantillon 1 (fig. 15) et mesurer leur diamètre moyen à 5 % près. Par contre, sur les micrographies des échantillons 2 et 3, on ne peut trouver que quelques cristallites se détachant des agglomérats plus sombres et les mesures ne sont guère significatives.

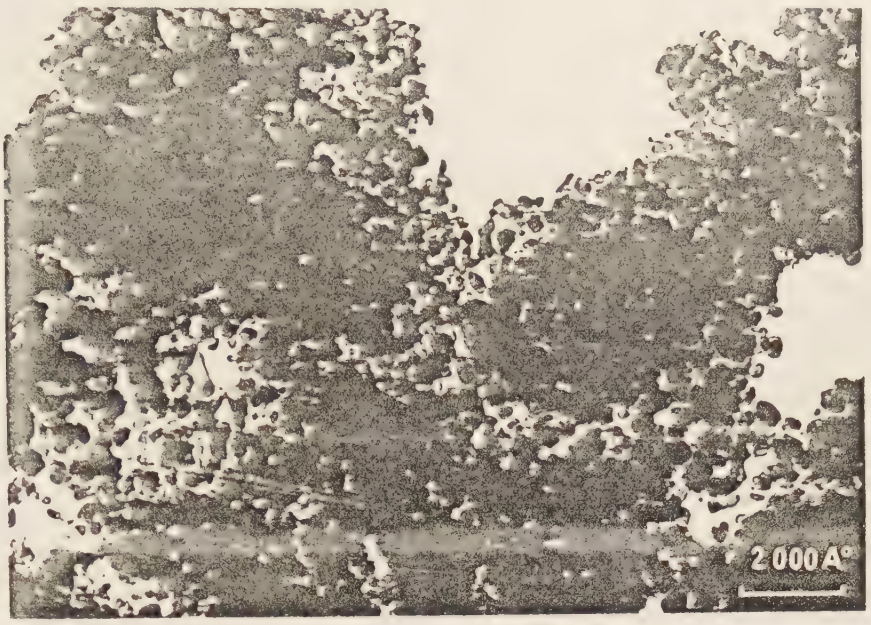
échantillon 1	échantillon 2	échantillon 3
400 Å ($\pm$ 20 Å)	200 Å ($\pm$ 50 Å)	550 Å ($\pm$ 100 Å)

La texture de la poudre cristalline intervient sûrement dans la difficulté de dispersion de la poudre lors de la préparation de l'échantillon de microscopie électronique.

Aucune des deux techniques ne nous a donné des résultats satisfaisants : la seule valeur certaine est la taille de 400 Å pour l'échantillon 1 obtenue par microscopie électronique. Nous avons vérifié que le facteur 2 environ , qui lie les résultats fournis par les deux techniques est bien dû à une erreur systématique. En effet, pour que l'élargissement des raies soit mis au compte de l'effet de taille, il faut que la correction faite à partir du profil de raie de l'étalon choisi soit due uniquement à la méthode expérimentale de diffractions X : d'après Scherrer l'étalon doit avoir des cristallites supérieurs à 2000 Å pour qu'il en soit ainsi. Nous avons choisi comme étalon, l'oxyde SnO_2 calciné à 1300° C. Nous avons

Figure 15 - Micrographies électroniques des échantillons de $CdSn(OH)_6$, x H_2O

échantillon 1



échantillon 2

échantillon 3

mesuré le diamètre des cristallites par microscopie électronique et avons trouvé une valeur moyenne de 1000 Å. Il est certain qu'une partie de la correction faite à partir des raies de diffraction de SnO_2 est due* à un effet de taille : il en résulte une largeur angulaire corrigée pour les échantillons beaucoup trop faible et une taille de cristallites beaucoup plus élevée par suite de l'erreur systématique faite sur la correction angulaire. Cependant les deux techniques apportent des résultats relatifs comparables : nous les avons utilisés dans un but de classement des échantillons.

Sur la figure 16 sont rassemblées les courbes d'analyse pondérale des trois échantillons : on remarque que pour l'échantillon 3 dont les cristallites sont les plus gros, le palier de décomposition se situe à 230° ; ce palier se déplace vers 210° pour l'échantillon 1, puis 200° pour l'échantillon 2, qui est constitué d'édifices plus petits.

4° - Discussion

La quantité d'eau totale retenue par le solide ne semble pas liée seulement à la grosseur des cristallites : deux échantillons ont même quantité d'eau fixée en excès et ont des cristallites de taille différente. Par contre, un échantillon de plus petits cristallites retient relativement beaucoup d'eau, mais ne voit pas son paramètre cristallin varier lorsque l'eau se volatilise. La variation du paramètre cristallin est mesurable lorsque les cristallites sont les plus gros, la teneur en eau restant faible. D'où l'influence simultanée de la taille des cristallites et de la porosité de la poudre est à considérer : il y aura de l'eau incluse, encagée en quelque sorte lorsque les cristallites sont les plus gros, ce que traduit la variation du paramètre cristallin ; sinon, l'eau sera adsorbée essentiellement à la surface des cristallites et dans les pores de la poudre.

Enfin, plus les cristallites sont gros, plus la période d'induction avant la décomposition est longue, plus la stabilité en fonction de la température augmente.

* au moins

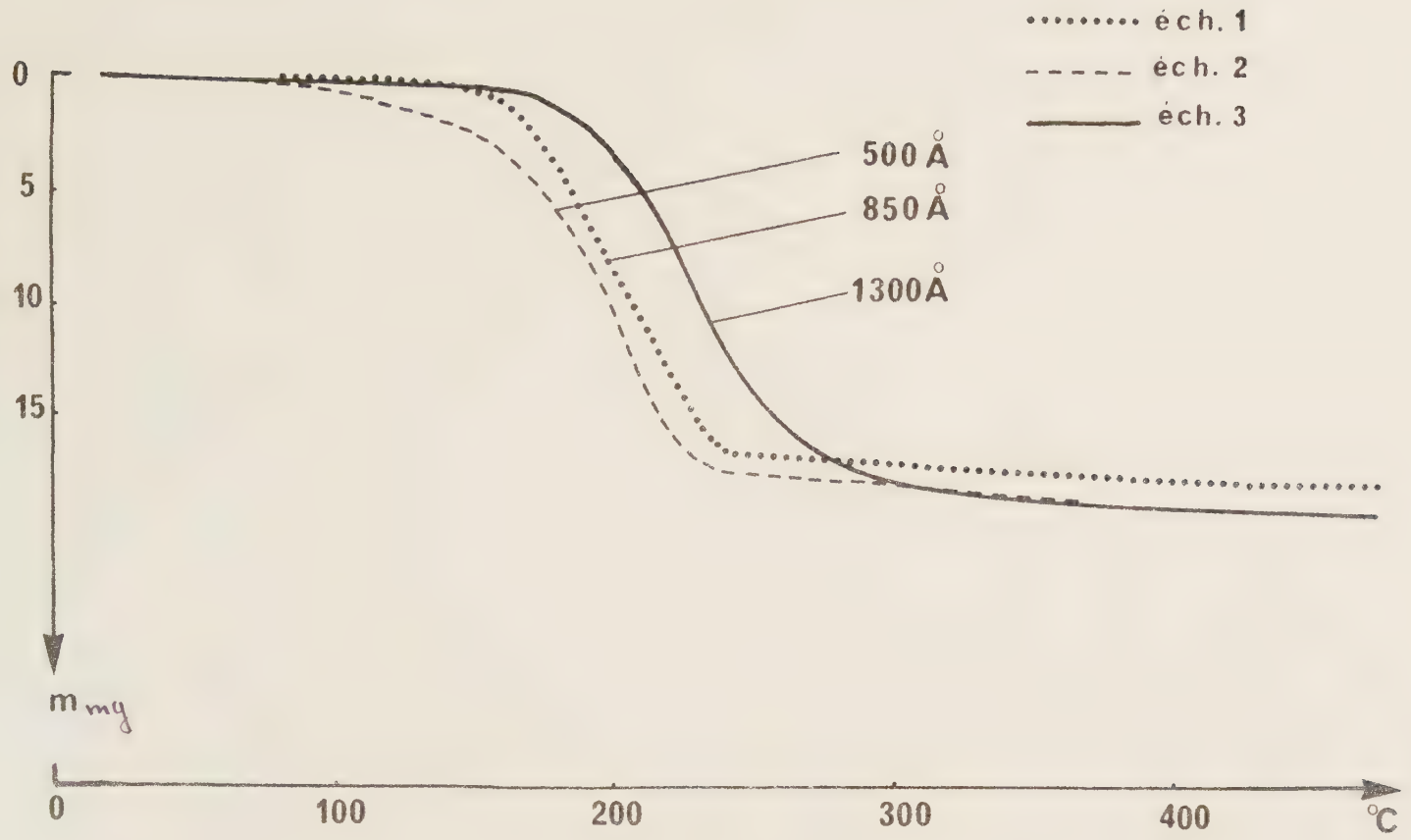


Fig 16 $Cd\,Sn(OH)_6$, x H_2O

Comparaison des thermopesées en fonction de la taille des cristallites mesurée

(d'après le profil des raies de diffraction des RX)

II. 2 - $MnSn(OH)_6$, x H_2O

L'échantillon étudié est obtenu en milieu complexant de NITA. L'analyse chimique conduit à la formule $MnSn(OH)_6$, 2, 4 H_2O. La variation de poids à l'analyse thermopondérale donne 0, 89 H_2O : mais au cours de la déshydratation, il est inévitable que MnII s'oxyde. En considérant l'oxydation $Mn^{II} \rightarrow Mn^{IV}$, la formule serait $MnSn(OH)_6$, 2,1 H_2O. L'analyse thermique différentielle effectuée avec une grande sensibilité montre des pics endothermiques à 80°, puis 120°, suivis d'un effet exothermique à 175° , dû vraisemblablement à une oxydation partielle du manganèse, puis le pic fortement endothermique de décomposition correspondant au départ des 3 molécules d'eau de constitution . Un faible effet exothermique suit la décomposition (fig. 17). La taille des cristallites mesurée au microscope électronique est de l'ordre de 700 Å ($\pm$ 150 Å : l'incertitude sur la valeur obtenue est due aux difficultés de dispersion de la poudre).

1° - Variation du paramètre cristallin en fonction du départ de l'eau excédentaire

Une mesure du paramètre de maille est effectuée après chaque effet endothermique décelé par l'A. T. D. La valeur du paramètre est avant tout chauffage de 7, 905 Å , elle est encore de 7, 905 Å à 80° C, mais subit une forte diminution de 15.10^{-3} Å ($\pm$ 2.10^{-3} Å) dès le départ de l'eau fixée par le réseau à 120° ; elle atteint 7, 887 Å juste avant la décomposition de l'hydroxyde. Au-delà de 300°C, la décomposition de $MnSn(OH)_6$ intervient et donne une phase amorphe.

2° - Intensités des raies de diffraction de rayons X et essai de localisation de l'eau excédentaire dans le réseau cristallin

La structure des hydroxystannates a été décrite précédemment : nous avons montré comment elle dérive de la structure type oxyde ReO_3. La présence d'un site dodécaédrique inoccupé au centre de chacun

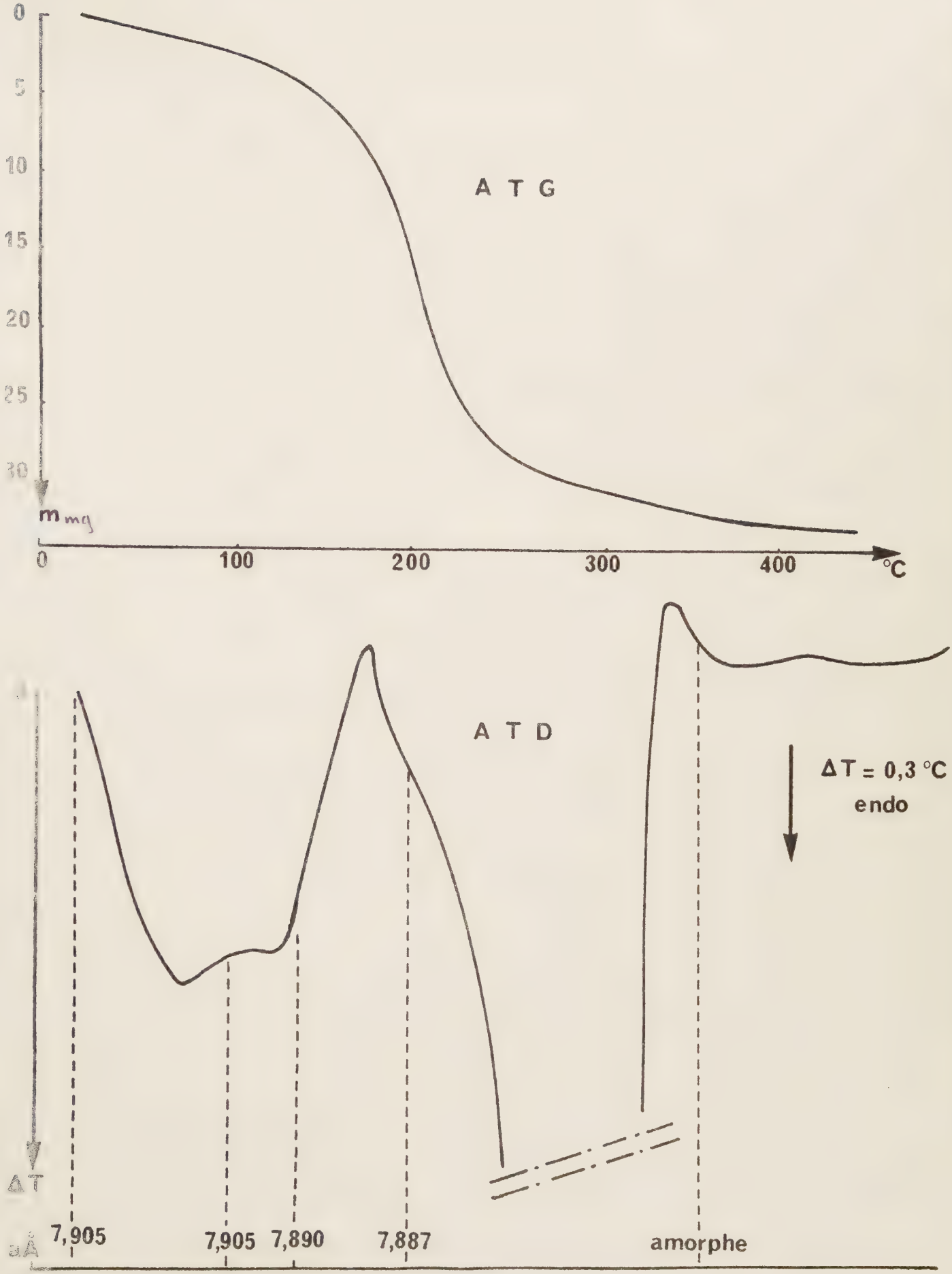


Fig 17 $MnSn(OH)_6$, x H_2O

des cubes huitièmes de la maille hydroxyde, permet de supposer que si l'eau en excès par rapport à $M^{II}Sn(OH)_6$ fait partie du réseau cristallin, elle ne peut occuper que ces lacunes dodécaédriques. Elle serait ainsi située au centre des cubes d'arête a/2 ; aux sommets de ces cubes sont disposés les octaèdres de coordinence autour de chaque ion métallique ; les dimensions des cavités ainsi définies sont données par les distances : centre de la cavité - oxygène, les 12 distances pouvant ne pas être égales.

a) dimensions des interstices dodécaédriques

Dans le groupe spatial Pn3, la position de ces sites est décrite de la façon suivante :

(6 d) 222 1/4, 3/4, 1/4 , ...

(2 a) 32 1/4, 1/4, 1/4, ...

On remarque que les interstices ne sont pas équivalents et se partagent en deux familles de symétrie différente.

Les dimensions des interstices sont calculées à partir des coordonnées réduites des oxygènes, résultats de l'affinement de la structure :

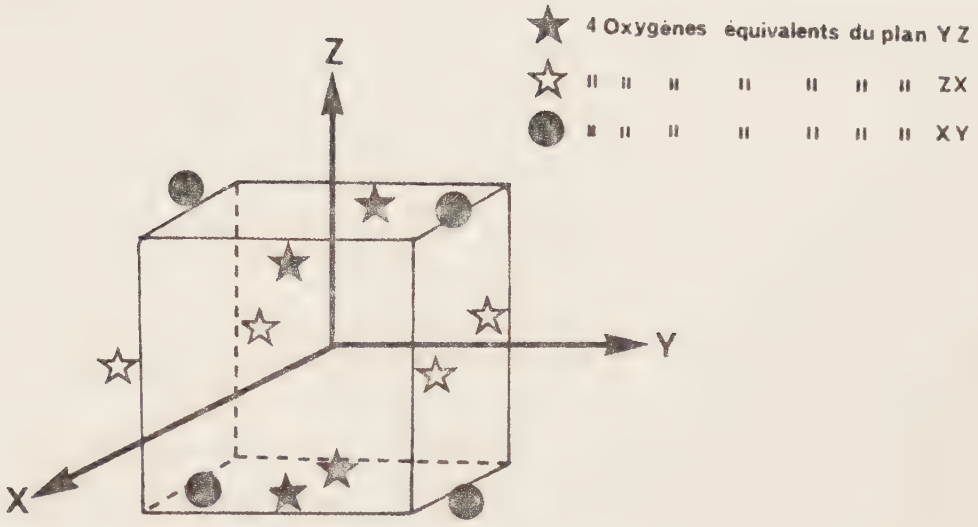
oxygène en (24 h) x = -0,073
y = $0,072_6$
z = $0,262_5$

L'interstice (2 a) est régulier : les 12 oxygènes les plus proches sont équivalents dans la symétrie ternaire. Le rayon de cette cavité est de 2,98 Å. (écart-type = 0,04).

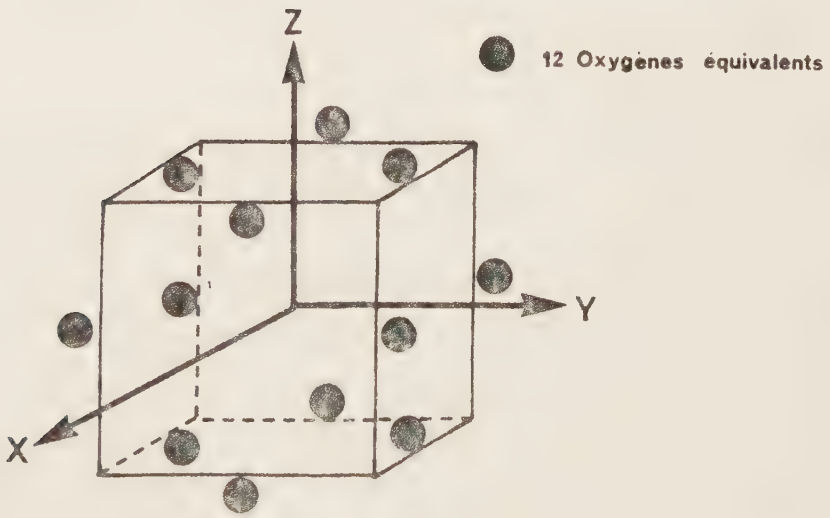
L'interstice (6 d) a des dimensions qui dépendent de la direction : les 12 oxygènes délimitant la cavité se partagent en 3 familles d'atomes équivalents dans la symétrie 222. Les 3 distances caractéristiques pour cette cavité sont :

1,98 Å (0,04) 2,91 Å (0,04) 3,60 Å (0,06)

Sur la figure 18 sont représentés de façon schématique les deux types d'interstices.



Site (6d) : symétrie 222 ; centre $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$



Site (2a) : Symétrie 23 ; centre $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$

Fig 18 - Interstices dodécaédriques dans la structure hydroxystannate.

Les dimensions comprises entre 2 Å et 3, 5 Å sont celles que l'on rencontre dans de nombreuses structures capables d'accueillir en position interstitielle soit des molécules d'eau, soit des ions comme les alcalins (49). Cependant dans le cas particulier de l'eau, la dimension de la cavité (6 d) dans l'une des trois directions principales étant très faible, voisine de 2 Å, il ne semble guère possible que des molécules d'eau puissent s'y loger, qu'elles soient liées aux oxygènes les plus proches par des liaisons de type hydrogène ou a fortiori qu'elles restent libres à l'intérieur de la cavité. Par contre, le rayon de la cavité (2 a) est de l'ordre de grandeur de la liaison hydrogène (50).

b) Variation des intensités de raies de diffraction et calcul d'affinement

La formule globale étant $MnSn(OH)_6$, 2, 1 H_2O, la maille élémentaire hydroxyde contient 4 molécules d'hydroxystannate soit

$$4\ MnSn(OH)_6,\ 8,4\ H_2O$$

La structure hydroxyde contiendrait jusqu'à 8 moles d'eau réparties sur les 6 sites équivalents (6 d) et les 2 sites (2 a).

Les conditions d'existence des diffractions dans le groupe Pn3 et relatives à ces positions particulières sont telles que $h + k + l = 2n$; seront donc sensibles aux taux d'occupation des sites (6 d) et (2 a), les raies faibles d'oxygènes et les raies fortes d'indices tous pairs.

Les calculs ont été conduits à partir des résultats de l'affinement du tableau Annexe A_3 .

1ère hypothèse : tous les interstices occupés

- le facteur d'accord passe de 0, 048 à 0, 12,
- les coordonnées atomiques des oxygènes en position générale (24 h) restent inchangées pour x, y ; z varie peu et l'écart-type est 2 fois celui obtenu précédemment.
- les facteurs de Debye pour ces sites (6 c) et (2 a) sont élevés 17 et 10 respectivement.

2ème hypothèse : seul l'interstice (2 a) est occupé.

- le facteur d'accord passe de 0, 048 à 0, 06,
- les coordonnées des oxygènes en 24 h restent inchangées,
- le facteur de température affecté au site (2 a) reste élevé (de l'ordre de 10).

3° - Discussion et conclusion

La quantité totale d'eau retenue par le solide ainsi que la taille des cristallites sont élevées ; la variation du paramètre cristallin après le départ de l'eau en excès est importante ; les résultats de cette étude viennent confirmer ceux relatifs à l'étude de $CdSn(OH)_6$. Il y a de l'eau retenue à l'intérieur des cristallites, s'ils sont de taille suffisante, et le départ de cette eau incluse peut s'accompagner d'une diminution du paramètre de maille.

Cette eau retenue à l'intérieur des cristallites fait-elle partie du réseau hydroxyde ? S'il en est ainsi, elle participe à la diffraction cohérente des rayons X ; elle est statistiquement ordonnée sur les positions laissées libres dans le réseau. L'examen des dimensions des interstices (6 d) et l'étude des intensités des diffractions des rayons X rend improbable la localisation cristallographique de l'eau dans ces positions ; les dimensions de l'interstice (2 a) sont de l'ordre de grandeur de la liaison hydrogène , cependant même si la comparaison des facteurs de structure observés et calculés n'est pas défavorable à la présence de l'eau dans cet interstice, le facteur de température lié à ce site est élevé et traduit un taux d'occupation trop fort.

En conclusion, une partie de l'eau retenue par le solide, peut être localisée à l'intérieur des cristallites s'ils sont de taille suffisante, mais elle y est présente sûrement de façon désordonnée, variable d'une maille à l'autre et ne fait pas partie du réseau cristallin. En effet, sa localisation n'a pas d'influence sur les intensités de diffraction des rayons X.

La situation d'une partie de l'eau en excès à l'intérieur des cavités du solide explique la diminution du paramètre cristallin, après volatilisation de cette eau ou seulement migration vers la surface. Des études menées par Freund (51) sur les hydroxydes d'aluminium font apparaître des phénomènes analogues : cet auteur explique la diminution du paramètre cristallin comme une "récupération" des défauts du réseau créés par le départ de l'eau non stoeéchiométrique. Des travaux relatifs à la déshydratation de sels de baryum hydratés (52) montrent que même si l'eau d'hydratation fait partie du réseau, son départ laisse la structure de l'hydrate intacte, ce qui traduit la présence d'une eau faiblement liée : une diminution du paramètre de maille est observée, ici également.

CHAPITRE IV

L'HYDROXYSTANNATE DE FER - L'HYDROXYSTANNATE DE CUIVRE

Les hydroxystannates de fer et de cuivre, préparés à partir de solutions des sels divalents correspondants, selon le mode opératoire décrit au 1er chapitre, présentent par rapport aux autres hydroxystannates $M^{II}Sn(OH)_6$ des particularités :

- un phénomène d'oxydo-réduction du fer pour l'hydroxystannate de fer conduit à un oxyhydroxyde double,

- un phénomène coopératif Jahn-Teller pour l'hydroxystannate de cuivre , conduit à une déformation de structure.

1ère PARTIE : L'HYDROXYSTANNATE DE FER

Le précipité obtenu par le mode de préparation décrit précédemment, évolue rapidement avec le temps, comme le met en évidence la variation du paramètre cristallin.

I - EXAMEN DE L'EVOLUTION DE L'HYDROXYSTANNATE DE FER

Le cliché de diffraction des rayons X d'un précipité frais montre qu'il s'agit d'une phase isotype des hydroxystannates $M^{II}Sn(OH)_6$. Le paramètre est de

$$a = 7,757 \text{ Å} \quad (\pm 0,002 \text{ Å})$$

Le produit est placé au dessicateur sous vide primaire. Sur un produit séché au dessicateur, ou laissé à l'air, les rayons X révèlent la présence d'un système de raies superposé au précédent. Les nouvelles raies se situent à des angles de diffraction plus élevés ; leurs intensités d'après un examen rapide sont identiques en valeur relative. Il existe une deuxième phase de même structure que le produit initial mais de paramètre plus petit

$$a' = 7,629 \text{ Å} \quad (\pm 0,002 \text{ Å})$$

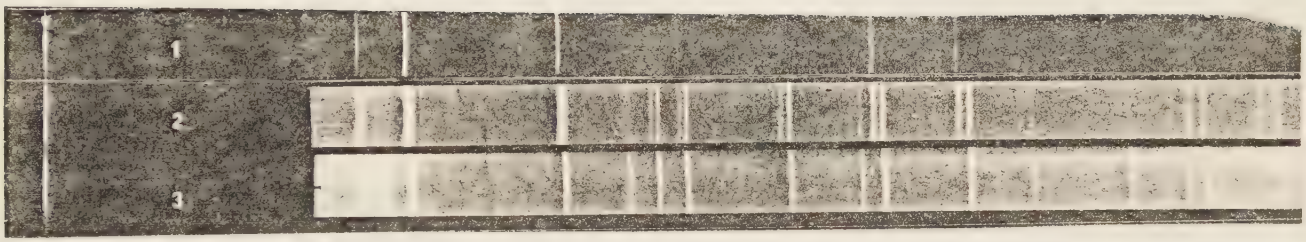
Avec le temps, le système de raies relatifs à la première phase voit son intensité s'atténuer, alors que les raies de la 2ème phase s'intensifient. Au bout de 48 heures, l'évolution est complète, seule apparaît la phase de paramètre a' (fig.19).

Au cours de l'évolution , la couleur change du gris vert au jaune clair.

Nous supposons qu'il y a oxydation du fer divalent et qu'il existe deux phases :

- l'une ferreuse $FeSn(OH)_6$ de paramètre 7,757 Å ,
- l'autre ferrique de paramètre 7,629 Å .

Figure 19 - Evolution du diagramme de diffraction de l'hydroxystannate de fer.



L'analyse chimique ne révèle que la présence de fer III. L'examen des intensités relatives des raies de diffraction laisse penser que l'hydroxystannate ferrique est isotype des hydroxystannates des éléments divalents : le rapport 1/1 des cations est donc conservé. Ces résultats permettent de supposer pour l'hydroxystannate ferrique

la formule $FeSnO(OH)_5$.

L'analyse thermopondérale montre comme pour les autres composés une perte de poids continue (fig. 20). Plusieurs schémas de décomposition peuvent être envisagés pour l'interprétation du thermogramme :

- l'hydroxyde ferreux se décompose et l'oxydation a lieu par fixation d'oxygène de l'air au cours de la décomposition :

$$2\ FeSn(OH)_6,\ x\ H_2O + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow (Fe_2O_3,\ 2\ SnO_2) + 6\ H_2O\uparrow + x\ H_2O\uparrow$$

- l'hydroxyde ferrique $FeSnO(OH)_5$ se décompose :

$$2\ FeSnO(OH)_5,\ x\ H_2O \longrightarrow (Fe_2O_3,\ 2\ SnO_2) + 5\ H_2O\uparrow + x\ H_2O\uparrow$$

- l'hydroxyde ferreux est soumis à une oxydation interne au cours de la décomposition :

$$2\ FeSn(OH)_6,\ x\ H_2O \longrightarrow (Fe_2O_3,\ 2\ SnO_2) + (5 + x)H_2O\uparrow + H_2\uparrow$$

D'après le 1er schéma, on trouve après décomposition une quantité d'eau volatilisée inférieure aux 6 molécules d'eau de constitution.

D'après le 2ème schéma, la perte d'eau correspond à 5 molécules d'eau de constitution et 1, 28 molécules d'eau excédentaire (soit 0, 64 moles par mole d'hydroxyde).

Enfin le 3ème schéma conduit à un résultat comparable au 2ème schéma.

Par conséquent, la formule la plus probable en accord avec l'aspect du diagramme de diffraction, les analyses chimiques et thermopondérale est $FeSnO(OH)_5,\ 0,64\ H_2O$ ($\pm$ 0, 05 H_2O) et nous formons l'hypothèse d'une autooxydation du fer .

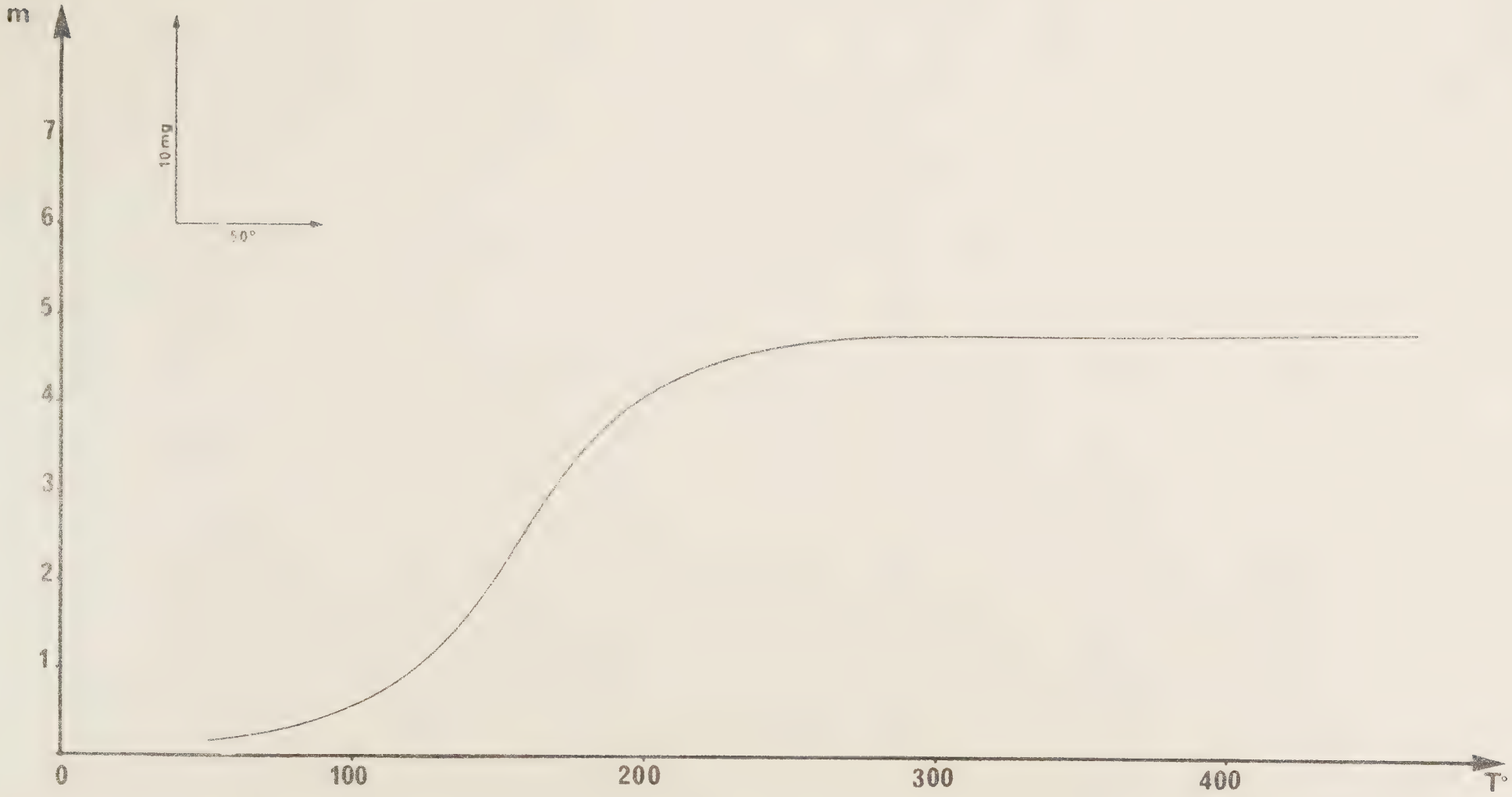


Fig 20 Thermopesée de l'hydroxystannate de Fer

Les points représentatifs des deux phases portés sur le diagramme $V_{cristallin} = f(r^3_{M2+})$ (fig. 21) sont éloignés de la droite * représentative des autres hydroxystannates.

II - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'HYDROXYSTANNATE DE FER

Cette étude a été faite sur le composé obtenu après l'évolution complète, $a' = 7,629$ Å . Les calculs ont été conduits à partir des hypothèses suivantes :

- la structure est décrite dans le groupe spatial Pn3 avec le fer situé en (4 b) (0, 0, 0) et l'étain en (4 c) (1/2, 1/2, 1/2).

- le réseau cationique est complet ; le rapport Fe/Sn est de 1 , l'ordre est total.

- les paramètres d'oxygène (en 24 h) sont voisins initialement de ~ 0,06, 0,06 , et 0,26.

II.1 - Résultats des calculs d'affinement

Les résultats des calculs sont rassemblés dans lestableaux Annexe A_{15}-A_{16} . A partir de 43 données, l'indice d'incertitude R est abaissé de 0,065 à 0,042. L'accord est tout à fait satisfaisant. La comparaison des facteurs de structure observés et calculés relatifs aux plans d'indices tous pairs pour lesquels la contribution des atomes métalliques s'ajoute, montre que le réseau cationique est complet. Les facteurs de structure observés pour les plans d'indices impairs ne sont pas systématiquement plus faibles que les facteurs calculés : l'ordre cationique est total. L'accord sur les raies sensibles à la diffraction des oxygènes permet de supposer là aussi un réseau anionique comparable aux autres hydroxystannates. Les valeurs des paramètres d'oxygène restent voisines de celles des autres composés.

L'étude cristallographique confirme bien la présence d'un

* moyenne

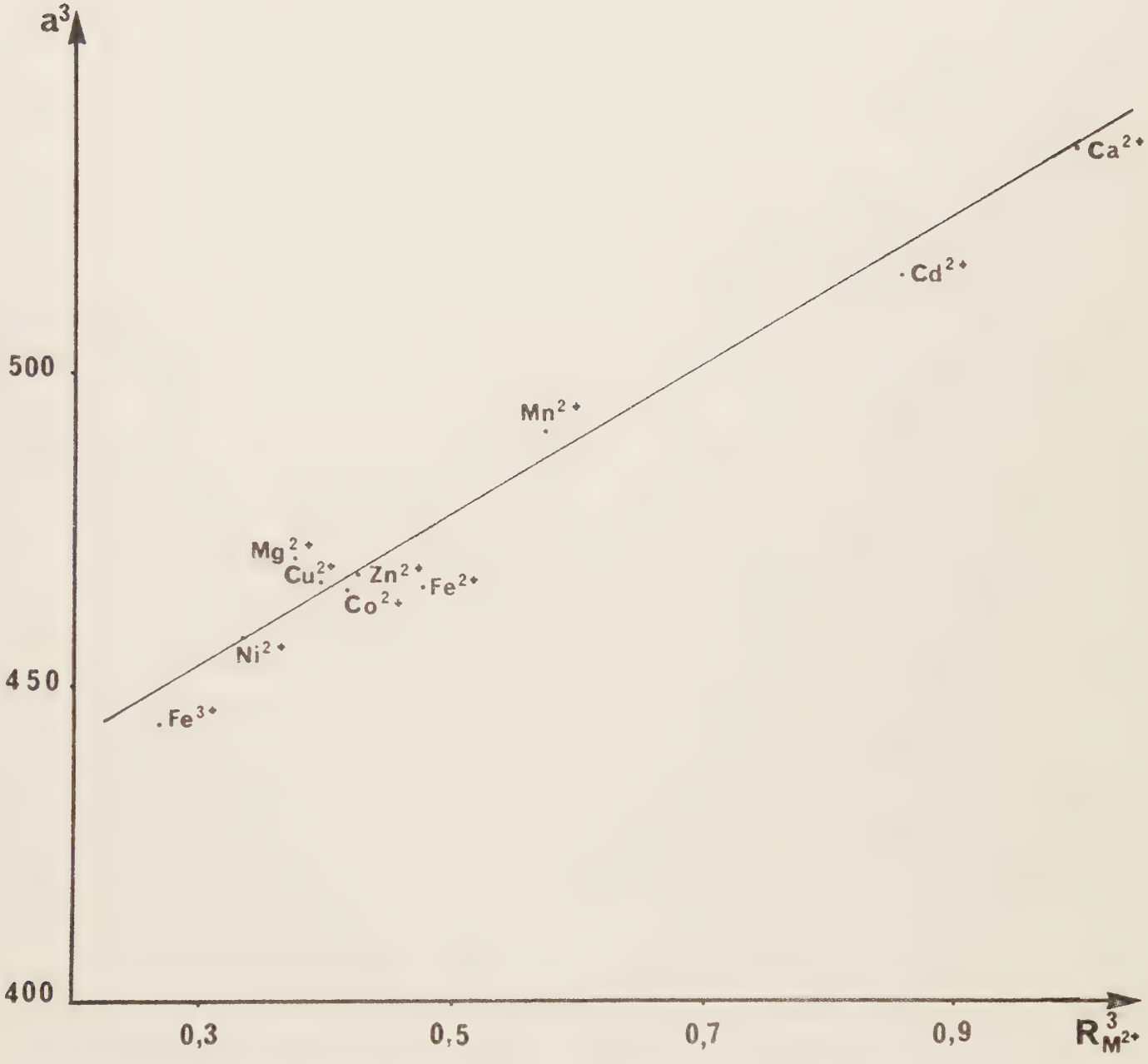


Fig 21 Variation du volume cristallin en fonction du cube du rayon de l'ion divalent

rapport 1/1 des cations fer et étain dans un réseau ordonné.

II. 2 - Distances interatomiques et angles de liaison

Les distances et angles de liaison ont été calculés comme pour les autres hydroxystannates. Les résultats des calculs des distances et angles de liaison sont rassemblés dans le tableau 15.

Considérons les diagrammes distance = f (paramètre de maille) (fig.22) et distance = f (rayon de l'élément métallique) (fig. 23) tracés pour les hydroxystannates. On note que les points figuratifs des distances

Sn - O
Fe - O
O - O dans SnO_6
O - O dans FeO_6
O - O entre octaèdres

avec pour abscisse soit le paramètre de la maille (a') soit le rayon ionique du fer III (0, 645 Å), sont situés sur les droites extrapolées qui représentent les variations des grandeurs correspondantes dans tous les hydroxystannates, hormis les composés au nickel et au cobalt. On peut relever également que la distance entre octaèdres est la plus faible de celles calculées pour les autres hydroxystannates (2, 78 Å). Les angles de liaison : angle de déformation de l'octaèdre de coordinence quelque soit le métal fer ou étain, angle d'enchaînement des octaèdres , sont ceux de toute la série 94° et 138°.

III - DISCUSSION

Bien qu'isostructural des autres hydroxystannates, le composé au fer n'est plus un hydroxyde, mais un oxyhydroxyde pour lequel nous proposons la formule $FeSnO(CH)_5$. C'est à notre connaissance le seul oxyhydroxyde cristallisant dans le même type structural que les hydroxydes $AB(OH)_6$.

Tableau 15 - Distances interatomiques et angles de liaison de l'hydroxystannate ferrique

distances interatomiques	Octaèdre SnO_6	d (Å)	σ_d (Å)
	Sn - O	$2,03_5$	0,04
	$O_1 - O_2$	2,97	0,05
	$O_2 - O_4$	$2,78_5$	0,04
	Octaèdre FeO_6		
	Fe - O	2,05	0,04
	$O_1 - O_2$	2,99	0,05
	$O_2 - O_4$	$2,80_5$	0,04
	Entre octaèdres		
	$O_1 - O_1$	2,73	0,03
	$O_3 - O_3$	4,85	0,03
angles de liaison	Autour de l'étain	θ (°)	σ_θ (°)
	$\widehat{O_1\ Sn\ O_2}$	93,7	1,1
	Autour du fer		
	$\widehat{O_1\ Fe\ O_2}$	93,7	1,1
	Enchaînement		
	SnO_6-FeO_6		
	$\widehat{Fe\ O\ Sn}$	138	1,5

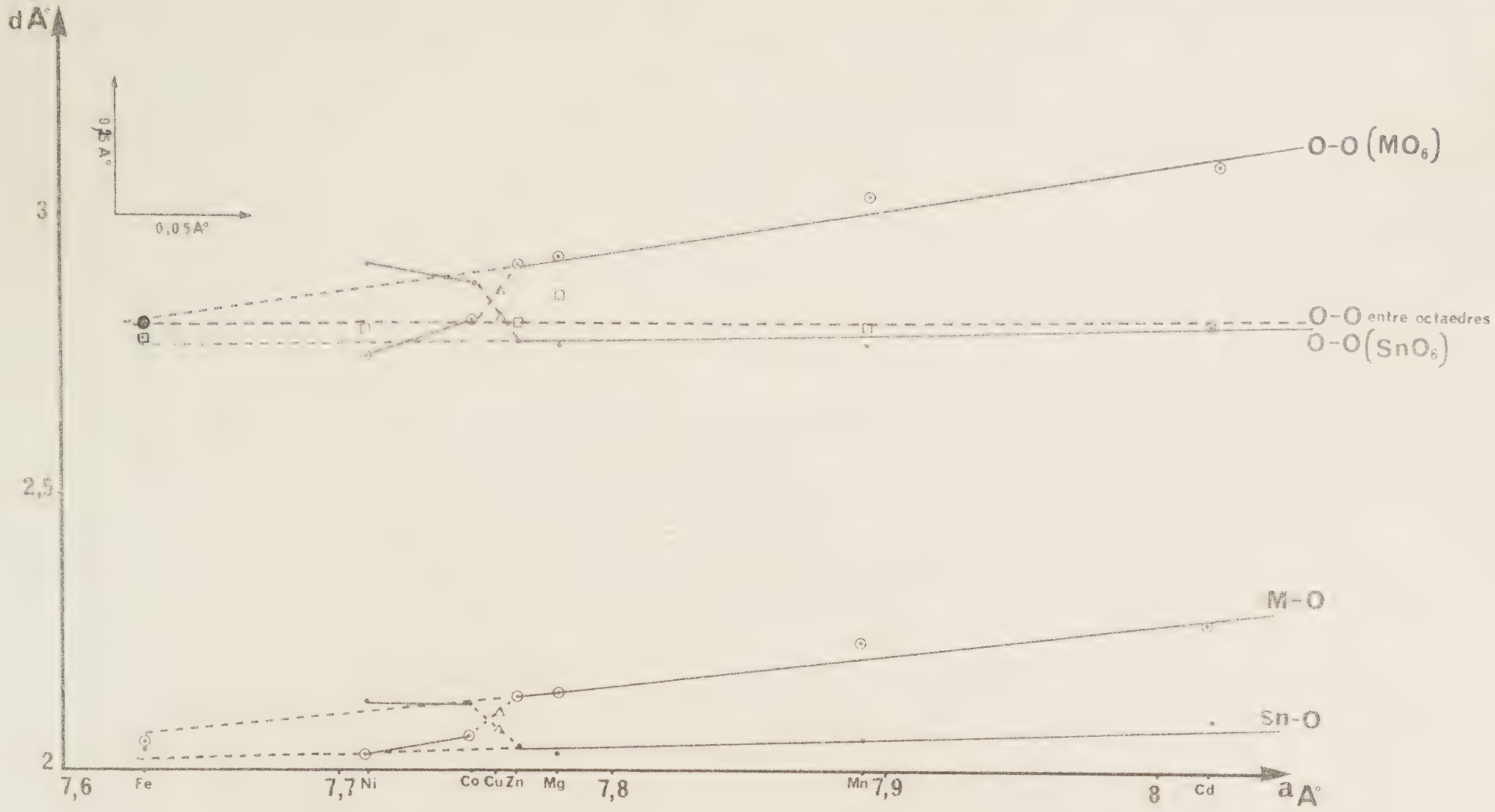


Fig 22 Distance f (a)

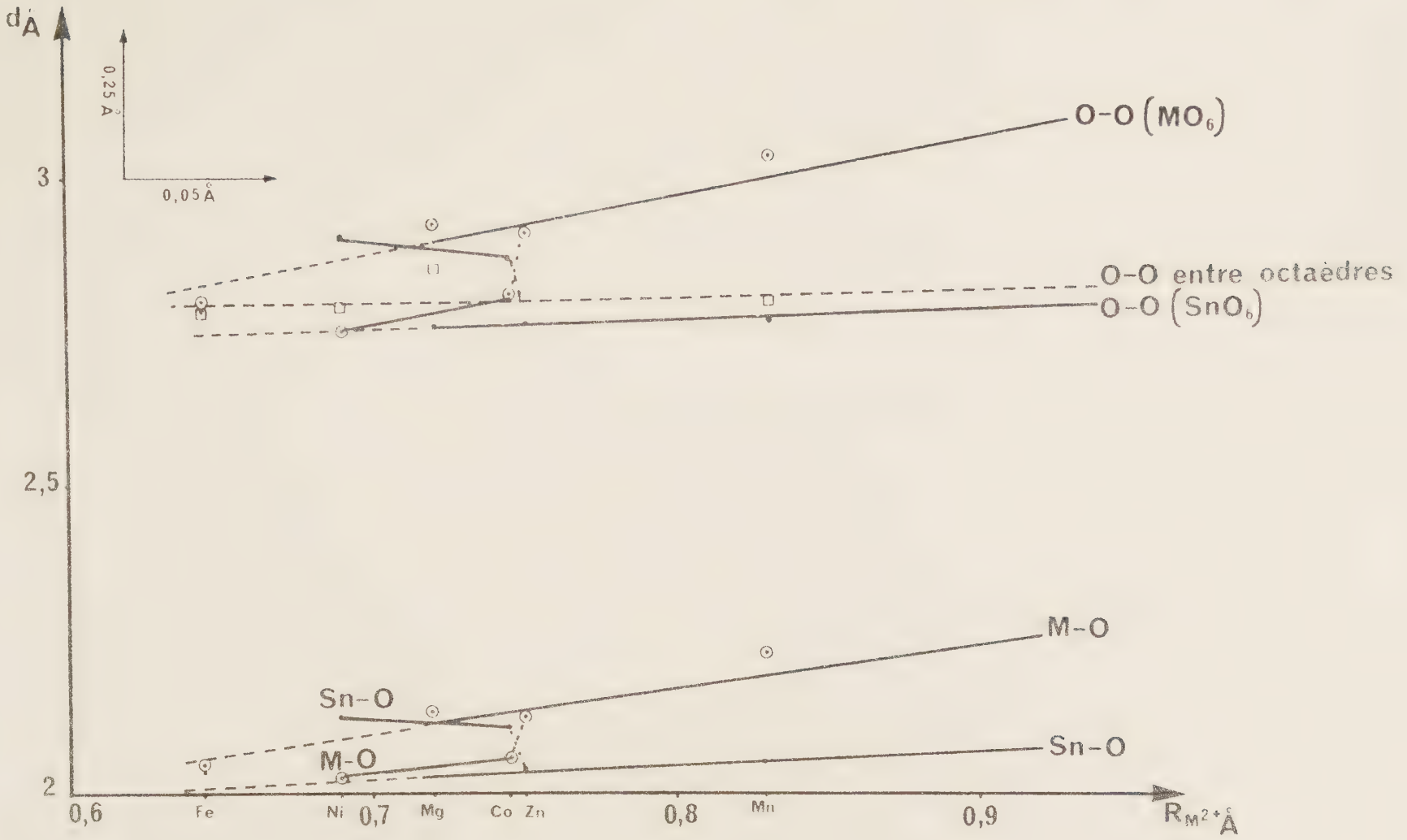


Fig 23 Distance f (R_{M+2})

Le mécanisme d'oxydation dans $FeSn(OH)_6$ est à rapprocher de l'autooxydation de $Fe(OH)_2$

$$3\ Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + H_2 + 2\ H_2O \qquad (53)$$

Il faut aussi se souvenir que l'hydroxyde ferreux en s'oxydant soit au cours du lavage, soit dans le milieu de précipitation conduit, suivant le pH, à l'oxyhydroxyde α FeOOH ou β FeO OH (54).

Dans le cas de l'hydroxystannate de fer, la structure initiale est conservée au cours de l'oxydation. L'analyse structurale n'a pas permis de distinguer l'oxygène O^{2-} des autres anions OH^-. La distance Sn-O (dans SnO_6) de 2,03$_5$ Å se place dans le tableau 13 au voisinage de la distance $[Sn\text{-}OH]_6$ dans $ZnSn(OH)_6$: cette position s'accorde bien, d'après nos remarques, avec un ordre total Fe-Sn sur les sites métalliques.

2ème PARTIE : L'HYDROXYSTANNATE DE CUIVRE

De formule chimique analogue à celle des hydroxystannates $MSn(OH)_6$, le composé au cuivre $CuSn(OH)_6$ n'a plus la symétrie cubique. L'examen du diagramme montre qu'il s'agit d'une déformation de la structure cubique, par suite d'un effet Jahn-Teller coopératif dû à Cu II.

I - INDEXATION - PARAMETRES - VOLUME CRISTALLIN

L'indexation de toutes les raies du cliché est faite par la méthode de la pseudo-symétrie, dans un réseau de symétrie quadratique (fig. 6). Les paramètres de la maille quadratique sont :

$a = 7,586 \text{ Å} \pm 0,001 \text{ Å}$

$c = 8,103 \text{ Å} \pm 0,001 \text{ Å}$ (valeur moyenne $a = \sqrt[3]{a^2 c} = 7,751$ Å)

La déformation est évaluée par le rapport $c/a = 1,07$.

La figure 21 montre que le point représentatif du dérivé cuivrique $\left(a^2 c = 466,3 \text{ Å}^3,\ R^3_{Cu^{2+}} = (0,73)^3 \right)$ se situe avec une bonne approximation sur la droite représentative obtenue pour les autres hydroxydes.

La modification de symétrie due à la présence du cuivre n'entraîne pas de perturbation fondamentale des forces interatomiques.

Comme pour les autres hydroxystannates, l'analyse thermopondérale (fig. 24) révèle la présence d'eau excédentaire, soit $0,26\ H_2O$ ($\pm 0,05\ H_2O$).

II - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

II.1 - Description de la structure : groupe d'espace et positions atomiques

L'observation des extinctions systématiques du diagramme de poudre permet d'établir le symbole de diffraction Pnn-(conditions d'existence telles que

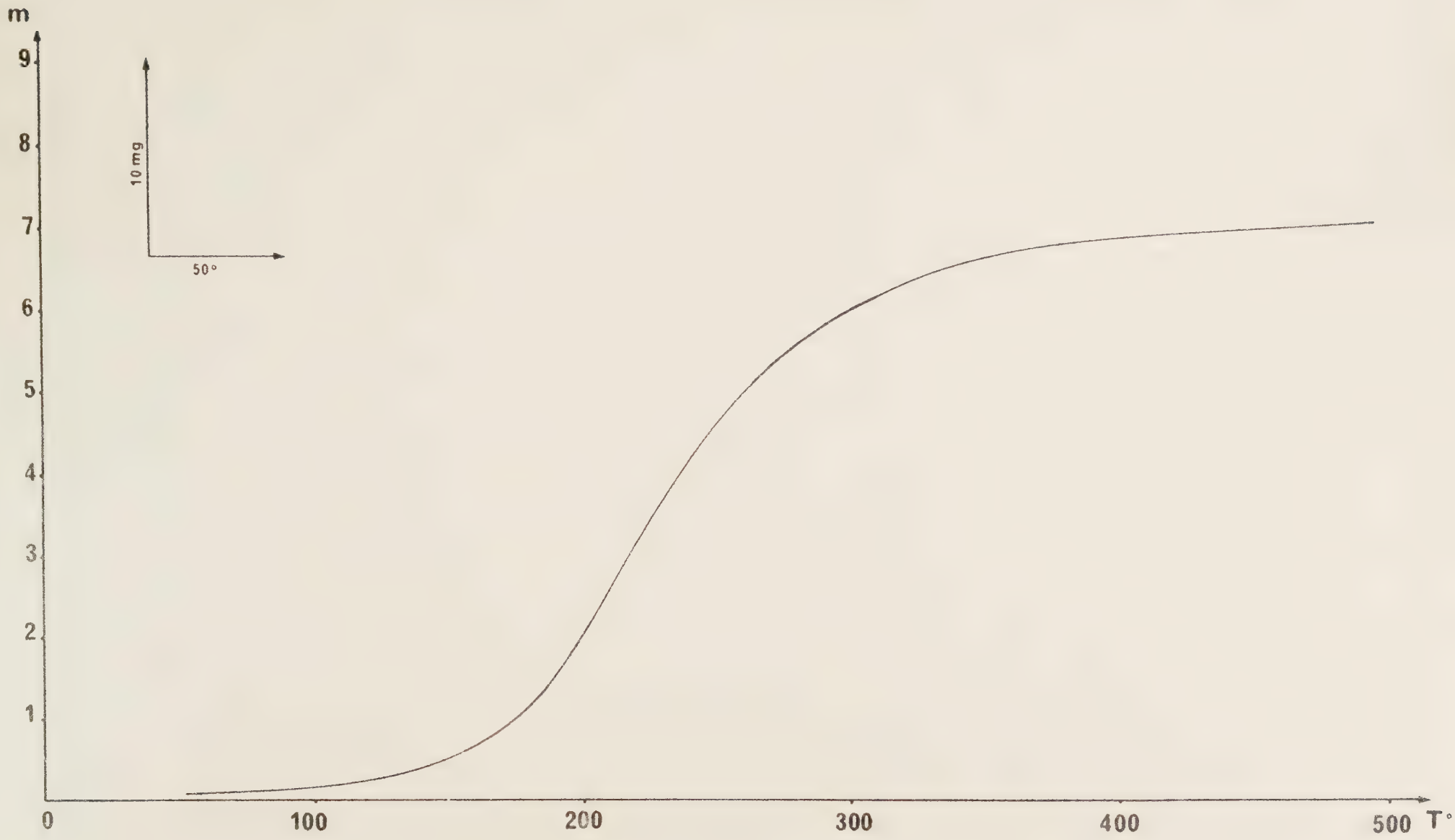


Fig 24 Thermopesée de l'hydroxystannate de Cuivre

pour les réflexions h k 0 : h + k = 2 n

et pour les réflexions 0 k l : k + l = 2 n)

Le groupe de recouvrement correspondant est $P4_2/nnm$ [134] .L'étude par intensités de raies est conduite dans ce groupe spatial. La description de la structure dans ce groupe, le choix des sites cristallographiques et des valeurs initiales des paramètres atomiques ont été dictés par l'hypothèse d'isotypie de $CuSn(OH)_6$ avec les autres hydroxystannates. C'est pourquoi nous avons :

- conservé identique l'orientation des mailles conventionnelles dans Pn3 et $P4_2/nnm$,
- supposé que la déformation cubique —— quadratique de la maille cristalline n'entraînait pas des variations relatives importantes dans les positions des oxygènes.

Il en résulte pour le cuivre et l'étain un arrangement que l'on peut encore appeler de type NaCl, malgré la déformation du réseau : chaque atome métallique occupe les positions cristallographiques d'un réseau à faces centrées, les conditions d'existence des réflexions pour ces positions spéciales doivent être du type :

$$\begin{cases} h + k = 2n \\ l + k = 2n \\ (l + h = 2n) \end{cases}$$

Par suite de la dégradation de la symétrie, (disparition de l'axe ternaire et présence de l'axe d'ordre 4) , la famille unique des 24 oxygènes équivalents du groupe Pn3, soit 6 oxygènes par mole $MSn(OH)_6$ se scinde en 2 familles non équivalentes : 2 atomes équivalents suivant z et 4 atomes également équivalents dans le plan x o y, dans l'environnement pseudo-octaédrique du métal. D'où dans $P4_2/nnm$, les deux familles d'oxygène sont constituées par 16 atomes O en position générale et 8 atomes O' en position spéciale (symétrie ponctuelle m).

Avec 4 motifs $CuSn(OH)_6$ par maille conventionnelle, la description de la structure dans le groupe de recouvrement $P4_2/nnm$ est

la suivante :

Cu^{II} en 4 f (0 , 0 , 0)

Sn^{IV} en 4 e (1/2, 1/2, 1/2)

O en 16 n (x , y , z)

O' en 8 m (x', $\bar{x}$', z')

l'origine étant choisie au centre de symétrie ponctuelle (2/m).

Les valeurs initiales des paramètres atomiques exprimées en fraction de paramètres de maille pour les atomes d'oxygènes, ont été prises en considérant celles obtenues par affinement des structures isotypes décrites dans Pn3. Deux possibilités sont à envisager du fait de la dégradation de la symétrie cubique ; le tableau 16 et les schémas qui l'accompagnent résument ces deux possibilités, en décrivant l'environnement de l'atome à l'origine. Y figurent les positions de 3 oxygènes parmi les 6 oxygènes de coordinence, les 3 autres étant obtenues par symétrie par rapport à l'origine.

On voit que l'hypothèse selon laquelle les positions des atomes d'oxygène restent presque inchangées conduit à supposer :

- soit O_2 (dans $P4_2/nnm$) proche de O_2 (dans Pn3) et O_3 est obtenu comme équivalent à O_2 dans les positions 16 n ;

- soit O_3 (dans $P4_2/nnm$) proche de O_3 (dans Pn3) et O_2 est obtenu alors comme équivalent à O_3 dans les positions 16 n.

Il est possible de passer d'un schéma à l'autre dans $P4_2/nnm$ en changeant la coordonnée x en -x. Un calcul rapide de l'ordre de grandeur des distances montre que dans le schéma II les distances O - O les plus courtes sont inférieures à celles du schéma I (1, 9 Å environ au lieu de 2, 3 Å) ; la 1ère possibilité semble la plus favorable. Or les données de la bibliographie concernant les distorsions de l'octaèdre de coordinence du cuivre II, dans différents champs de ligands, montrent une dispersion importante des valeurs expérimentales de telles distances. C'est pourquoi nous avons fait un calcul d'affinement complet dans chaque hypothèse.

Tableau 16 Dérivation des positions cristallographiques des Oxygènes $CuSn(OH)_6$

GROUPE D'ESPACE	Pn3	$P4_2/nnm$
FAMILLES D'ATOMES EQUIVALENTS	24 O (24h) x y z	8 O′ (8m) x′ $\bar{x}$′ z′ 16 O (16n) x y z

ENVIRONNEMENT DE L'ATOME A L'ORIGINE

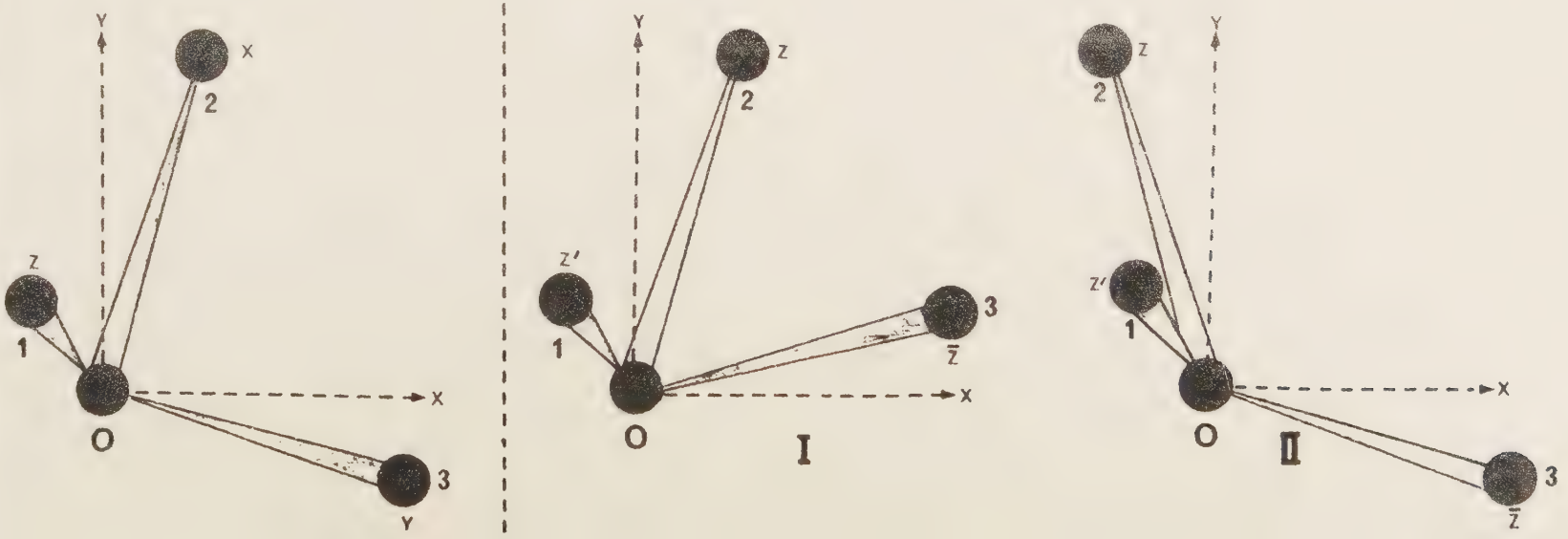
Coordonnees atomiques (fractions de paramètres de maille)

O_1 { x = -0,07; y = 0,07; z = 0,26 } → O_1(8m) { x′ = -0,07; $\bar{x}$′ = 0,07; z′ = 0,26 }

O_2 { y = 0,07; z = 0,26; x = -0,07 } —1ère Possibilité (16n)→ O_2 { x = 0,07; y = 0,26; z = -0,07 } → O_3 { y = 0,26; x = 0,07; $\bar{z}$ = 0,07 }

O_3 { z = 0,26; x = -0,07; y = 0,07 } —2ème Possibilité (16n)→ O_3 { y = 0,26; x = -0,07; $\bar{z}$ = 0,07 } → O_2 { x = -0,07; y = 0,26; z = -0,07 }

Shéma (plan z=0)



Le taux d'occupation de chaque site métallique est supposé égal à 1 , la présence du cuivre divalent rendant peu probable une distribution même très partiellement désordonnée. Sont affinés les paramètres x y z des oxygènes en (16 n), les paramètres x' et z' des oxygènes en 8 m, le paramètre y' étant bloqué et maintenu égal à chaque itération à - x', le facteur de mise à l'échelle et les facteurs de température isotropes individuels (y' est débloqué en fin de calcul : sa valeur ne change pas de façon significative).

II. 2 - Résultats

La mesure de 17 intensités simples et de 21 intensités résultant de diffractions superposées permet d'obtenir 79 facteurs de structure observés. L'indice d'incertitude voisin de 10 % initialement, est abaissé à

0, 04 pour le schéma I

0, 052 pour le schéma II

Il est donc légèrement meilleur dans le 1er cas. Les valeurs des paramètres atomiques restent du même ordre de grandeur dans l'une ou l'autre des deux hypothèses, si l'on tient compte de la précision obtenue à partir des écarts-types. Toutefois ceux-ci sont plus faibles dans le schéma I. Enfin l'accord reste comparable pour les raies de structure d'indices tous pairs ou impairs : il n'y a donc pas lieu d'envisager un taux de désordre dans les réseaux métalliques et l'arrangement ordonné cuivre-étain est confirmé.

En résumé, le choix que nous avions fait pour le schéma de structure le plus favorable dans l'évaluation des distances interatomiques est confirmé par les calculs. Les tableaux Annexe A_{17}-A_{18} rassemblent les résultats d'affinement de structure que nous retenons pour $CuSn(OH)_6$.

On remarque que les paramètres atomiques de l'oxygène O' (suivant z) ont des valeurs qui correspondent à celles les plus élevées observées dans la série $MSn(OH)_6$ (tableau 10) alors que le paramètre le plus important pour les oxygènes O ($0,243_5$) est de l'ordre de la valeur la plus faible des coordonnées des oxygènes des hydroxystannates, ce qui

confirme bien une déformation des polyèdres de coordinence dans le sens observé.

III - DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON

L'étain et le cuivre sont situés dans les sites de symétrie ponctuelle 2/m , formés par l'empilement des oxygènes des groupes OH^-. Par suite de la déformation de la maille cristalline suivant l'axe z et la disparition de la symétrie ternaire, il est commode de distinguer dans chaque pseudo-octaèdre comme entre ceux-ci, les distances suivant z (ou c) et celles, différentes, dans la direction du plan x o y (plan a, b).

III.1 - Résultats

- dans chaque polyèdre de coordinence

La figure 25 représente la projection dans le plan z = 0 des polyèdres de coordinence autour des atomes métalliques situés dans ce plan. Considérons le cuivre (0, 0, 0) et l'étain (0, 1/2, 0). Pour chaque environnement, O_1 et son symétrique O_4 désignent les oxygènes O' de la famille 8 m, tandis que O_2 et O_3 et leurs symétriques respectifs O_5 et O_6 sont les atomes O de la famille 16 n. O_2 est commun aux deux polyèdres. O_2 et O_3 sont équivalents dans l'opération de rotation autour de l'axe 2 passant par le site 2/m , alors que O_1 et O_4 sont dans le miroir perpendiculaire.

On évaluera dans chaque pseudo-octaèdre et on notera entre parenthèses le nombre des distances égales :

- les distances métal-oxygène :

suivant z	Cu - O_1 (2)	Sn - O_1 (2)
suivant xoy	Cu - O_2 (4)	Sn - O_2 (4)

- les distances oxygène-oxygène les plus courtes :

suivant z	O_1 - O_2 (4)
	O_1 - O_3 (4)

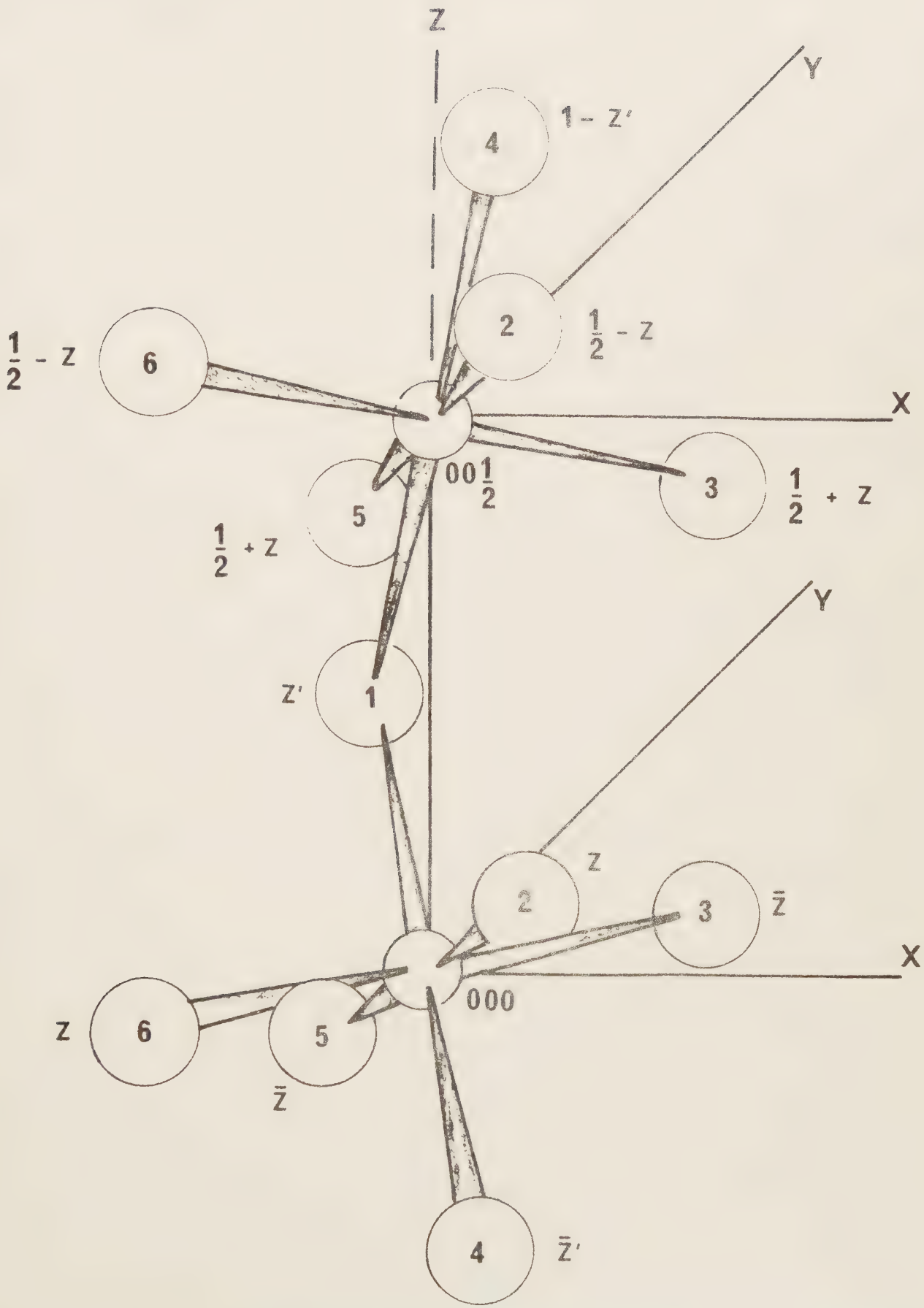


Fig 25 Octaèdres de Cu(000) et Sn($00\frac{1}{2}$)

suivant xoy $O_2 - O_3$ (2)

$O_2 - O_6$ (2)

- les angles de liaison :

suivant z $\widehat{O_1 Cu O_2}$ ($O_1 Cu O_3$ compl.) $\widehat{O_1 Sn O_2}$ ($O_1 Sn O_3$ compl.)

suivant xoy $\widehat{O_2 Cu O_3}$ $\widehat{O_2 Sn O_3}$

- entre polyèdres

Pour examiner l'enchaînement dans les deux directions différentes, z et suivant x o y , il est nécessaire de considérer ici 3 polyèdres de coordinence, par exemple autour du cuivre (0, 0, 0), de l'étain (0, 1/2, 0) et de l'étain (0, 0, 1/2) (fig. 25, 26).

O_2 est commun aux pseudo-octaèdres dans la direction y, (équivalent à O_3 dans la direction x) et O_1 est l'atome commun suivant z. On passe de la disposition au voisinage du plan x o y (z = 0) à celle au voisinage de z = 1/2 par l'opération 4_2.

On évaluera :

- les distances oxygène-oxygène les plus courtes :

suivant z (entre polyèdres Cu(0 0 0) et Sn(0 0 1/2)) =

$O_3 - O_3$

($O_2 - O_2$ notée à titre indicatif est beaucoup plus longue).

suivant xoy (entre polyèdres Cu(0 0 0) et Sn(0 1/2 0)) =

$O_3 - O_3$

$O_1 - O_1$

- les angles de liaison ou de formation des chaînes de groupements $CuO_6 - SnO_6$

suivant xoy $\widehat{Cu O_2 Sn}$

suivant z $\widehat{Cu O_1 Sn}$

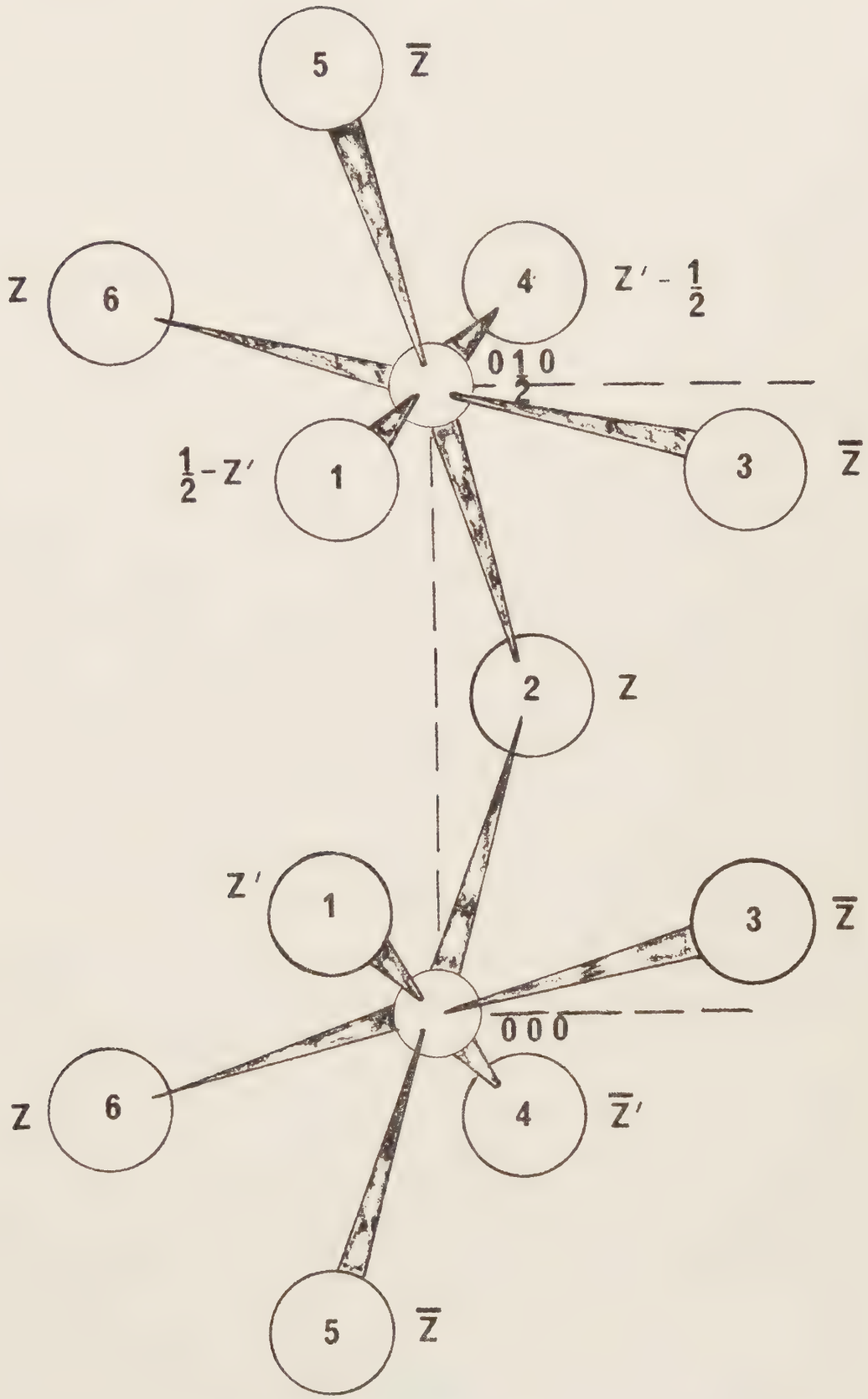


Fig 26 Octaèdres de Cu(000) et Sn$(0\frac{1}{2}0)$

Les valeurs des distances et des angles, accompagnées de l'écart-type, exprimées respectivement en Å et en degrés, sont rassemblées dans le tableau 17. Sont soulignés les distances et angles qui caractérisent l'allongement de la maille dans la direction c.

III. 2 - Discussion

1° - $\underline{CuSn}(\underline{OH})_6$

On note dans $CuSn(OH)_6$:

- pour les distances interatomiques : les distances étain-oxygène dans le polyèdre de coordinence gardent une valeur voisine, quelle que soit la direction, compte tenu de la précision des calculs. Ces distances ne sont donc pas modifiées dans la déformation cubique-quadratique. Il n'en va pas de même pour les distances cuivre-oxygène qui traduisent un allongement du pseudo-octaèdre de coordinence avec 4 distances très courtes et 2 distances longues dans la direction c. A titre indicatif, la valeur moyenne des distances métal-oxygène dans chaque polyèdre est

2, 09 pour (Sn - O) moyen

2, 10 pour (Cu - O) moyen

La déformation entraîne pour les distances oxygène-oxygène les plus courtes des valeurs très basses entre atomes du plan perpendiculaire à la direction de déformation :

$O_2 - O_3 = 2,42$ Å dans SnO_6

$= 2,30_5$ Å dans CuO_6 seulement.

Entre polyèdres différents la plus courte distance oxygène-oxygène observée est de $2,66_5$ Å entre atomes du type O' (8 m), dans la direction du plan x o y.

- pour les angles de liaison : en tenant compte de la précision des calculs, les valeurs sont très voisines dans SnO_6 et CuO_6, mais l'angle des liaisons O - métal - O dans la direction x o y ($70° \pm 4°$) est très nettement inférieur à celui suivant z ($96° \pm 5°$), ce qui correspond à

Tableau 17 - Distances interatomiques et angles de liaison de $CuSn(OH)_6$.

		$d_{(\AA)}$	$\sigma_d(\AA)$	
distances interatomiques	Polyèdre SnO_6			
	$\underline{Sn - O_1}$	$\underline{2,07_5}$	0,03	$(Sn-O)_{moy.} = 2,09\ \AA$
	$Sn - O_2$	$2,10$	$0,02_5$	
	$\underline{O_1 - O_2}$	$\underline{3,07}$	$0,03_5$	
	$\underline{O_1 - O_3}$	$\underline{2,82_5}$	$0,03_5$	
	$O_2 - O_3$	$2,42$	0,03	
	$O_2 - O_6$	$3,43$	0,03	
	Polyèdre CuO_6			
	$\underline{Cu - O_1}$	$\underline{2,28_5}$	0,03	$(Cu-O)_{moy.} = 2,10\ \AA$
	$Cu - O_2$	$2,01$	$0,02_5$	
	$\underline{O_1 - O_2}$	$\underline{3,22}$	$0,03_5$	
	$\underline{O_1 - O_3}$	$\underline{2,85}$	$0,03_5$	
	$O_2 - O_3$	$2,30_5$	0,03	
	$O_2 - O_6$	$3,29_5$	0,03	
	Entre polyèdres			
	$\underline{O_3 - O_3}$	$\underline{2,80}$	$0,03_5$	
	$(O_2 - O_2)$	$(5,30)$	0,02	
	$O_3 - O_3$	$2,83$	$0,03_5$	
	$O_1 - O_1$	$2,66_5$	0,04	
		$\theta\ (°)$	$\sigma_\theta\ (°)$	
angles de liaison	Autour de l'étain			
	$\underline{\widehat{O_1\ Sn\ O_2}}$	$\underline{94,8}$	2,7	
	$\widehat{O_2\ Sn\ O_3}$	$70,4$	2,1	
	Autour du cuivre			
	$\underline{\widehat{O_1\ Cu\ O_2}}$	$\underline{97,4}$	2,7	
	$\widehat{O_2\ Cu\ O_3}$	$69,9$	2,2	
	Enchaînement $SnO_6 - CuO_6$			
	$\underline{\widehat{Cu\ O_1\ Sn}}$	$\underline{136,6}$	$1,2_5$	
	$\widehat{Cu\ O_2\ Sn}$	$134,8$	1	

sont soulignés les distances et angles traduisant l'allongement de la maille suivant c .

à la faible valeur des distances O - O observées dans ce plan.

L'angle de formation des chaînes reste approximativement constant quelle que soit la direction 136° ± 2°.

2° - $CuSn(OH)_6$ comparé aux autres hydroxystannates $MSn(OH)_6$

L'évaluation du paramètre moyen d'une maille pseudo-cubique pour $CuSn(OH)_6$ donne $a = \sqrt[3]{a^2 c} = 7,758$ Å. Il est possible de placer les points représentatifs d'un tel composé sur la figure 22 où sont portées les distances interatomiques en fonction du paramètre cristallin. Les valeurs des distances obtenues par intrapolation sur ce diagramme, sont comparées aux valeurs obtenues par le calcul d'affinement (tableau 18). On note pour les distances métal-oxygène des valeurs très proches, qu'elles soient intrapolées sur le diagramme ou calculées de façon moyennée dans chaque pseudo-octaèdre. Les distances oxygène-oxygène intrapolées sont comparables aux distances de même type dirigées suivant l'allongement de la maille. Il en est de même des angles de liaison.

IV - DISCUSSION ET CONCLUSIONS

La symétrie quadratique de la maille cristalline de $CuSn(OH)_6$ résulte de l'effet Jahn-Teller coopératif dû à Cu^{2+}.

IV.1 - L'effet Jahn-Teller (55, 56, 57)

On admet dans une première approche que l'énergie électronique d'un système peut s'étudier en supposant les noyaux fixes dans leurs positions d'équilibre. Une telle approximation repose sur :

1. le fait que la masse des noyaux est très élevée comparée à celle des électrons.

2. l'idée que les modes de vibration non totalement symétriques sont sans influence sur le mouvement électronique.

Tableau 18 - Comparaison des distances interatomiques et des angles de liaison de $CuSn(OH)_6$ et des composés $MSn(OH)_6$.

	Valeurs intrapolées	Valeurs calculées
Sn - O	2,07 Å	2,09 Å (valeur moyenne)
Cu - O	2,10 "	2,10 " (valeur moyenne)
O - O (SnO_6)	2,82 "	2,82 " (suivant c)
O - O (CuO_6)	2,87 "	2,85 " (suivant c)
O - O entre polyèdres	2,81 "	2,80 " (suivant c)
O - M - O	94°	96° (suivant c)
M - O - Sn	137°	136°

Jahn et Teller ont montré à partir des seules considérations de symétrie que le deuxième postulat peut n'être plus valable. Dans le cas d'un ion de transition en site octaèdrique, il en est ainsi si le terme fondamental est orbitalement doublement dégénéré (E) ou triplement dégénéré (T_1 ou T_2). Dans de tels cas, le mouvement électronique se couple avec des vibrations non totalement symétriques de sorte que l'énergie la plus basse est obtenue pour une configuration géométrique possédant une symétrie abaissée par rapport à la symétrie octaédrique. On peut montrer que le phénomène est plus important pour les termes E que pour les termes T_1 et T_2.

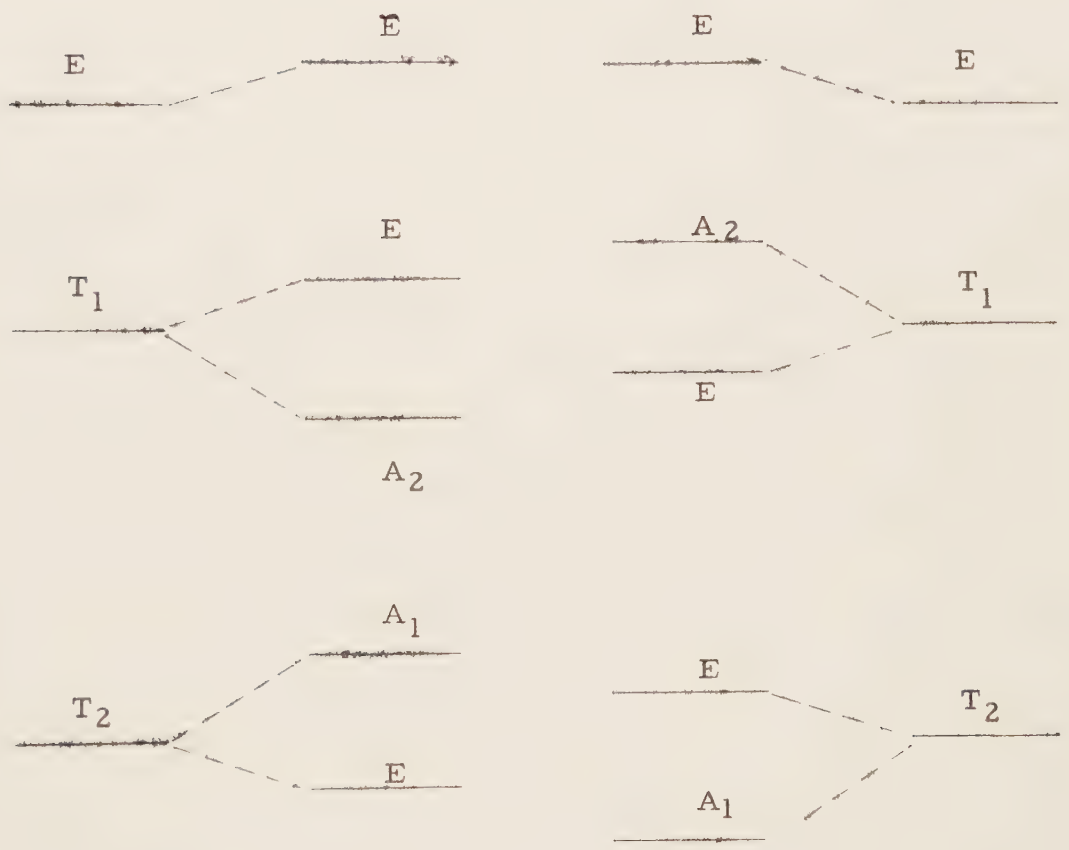
Dans le cas d'un terme E, l'effet Jahn-Teller conduit toujours à une distorsion tétragonale du système. Dans le cas d'un terme T_1 ou T_2, l'existence possible d'un couplage spin-orbite rend l'étude de l'effet Jahn-Teller plus compliquée ; de plus, les fonctions d'onde dans le cas d'un terme fondamental T sont moins perturbées par le champ cristallin que dans le cas d'un terme fondamental E, ce qui conduit de toute façon à un effet d'énergie plus faible. La distorsion peut être soit tétragonale, soit trigonale, soit rhombique et résultant de l'action simultanée de deux distorsions tétragonale et trigonale ; elle peut être également totalement masquée par le couplage spin-orbite si celui-ci est important.

En symétrie trigonale, les termes T_1, T_2, voient leur dégénérescence levée comme il est indiqué sur le schéma 19 : la levée complète de dégénérescence dépend du sens de déformation de l'octaèdre de coordinence (58). Le terme E reste non dégénéré dans la symétrie trigonale.

IV.2 - Conditions d'application du théorème de Jahn et Teller aux structures cristallines

Même dans le cadre de l'effet Jahn-Teller coopératif, où les forces élastiques entraînent une distorsion de l'ensemble des octaèdres de coordinence dans une même direction, il n'empêche que ces déformations restent fondamentalement un phénomène électronique localisé :

Tableau 19 - Schéma d'éclatement de termes fondamentaux cubiques dans un champ trigonal d'après (58).



Symétrie trigonale (Octaèdre allongé)

Symétrie trigonale (Octaèdre comprimé)

1) L'interprétation doit se faire avec les approximations générales du modèle du champ cristallin : (59, 60)

- les fonctions d'onde ne se recouvrent ou n'interagissent que très peu de telle sorte que chaque atome peut être traité séparèment : on peut alors classer les fonctions d'onde suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel du site de l'atome considéré. Cette approximation consiste à négliger la symétrie de translation , les fonctions d'onde exactes sont en réalité bases des représentations irréductibles du groupe d'espace. Le raisonnement n'est valable que si la largeur des bandes d'énergie des électrons quasi-liés est relativement plus faible que la séparation des termes des électrons localisés : on peut alors se placer dans la théorie du champ cristallin sans tenir compte de la périodicité du cristal.

2) L'interprétation doit s'appuyer sur des considérations de symétrie comme l'a montré J.B. Goodenough (58) :

- il n'est pas nécessaire d'augmenter la maille élémentaire,

- l'ion du métal de transition reste au centre de l'assemblage distordu.

3) Elle doit s'appuyer également sur des considérations topographiques comme l'a montré A.D. Liehr (61), sans qu'il y ait pour autant d'arguments mathématiques en faveur de ces dernières :

- les preuves structurales de l'effet Jahn-Teller ne peuvent exister qu'à l'intérieur d'une série de composés isotypes.

- le groupe de symétrie ponctuel après distorsion devra préserver le plus possible de la symétrie initiale idéale ; la dégradation de symétrie doit être juste suffisante pour lever la dégénérescence fondamentale : le groupe ponctuel est souvent l'un des sous-groupes d'ordre le plus élevé du groupe initial (en fait du groupe idéal qui existerait s'il n'y avait pas présents d'ions Jahn-Teller).

IV. 3 - Application à $CuSn(OH)_6$ et comparaison avec la série isostructurale $M^{II}Sn(OH)_6$

Dans le tableau 20, est rappelée la dégradation de la symétrie quand on passe de $M^{II}Sn(OH)_6$ à $CuSn(OH)_6$. Y sont portées également les caractéristiques de ReO_3, structure type à partir de laquelle on décrit les hydroxydes. Nous avons observé également à l'aide du calcul des angles de liaison et des distances interatomiques, que l'octaèdre de coordinence est déformé soit par compression suivant l'axe C_3 (cas de $M^{II}Sn(OH)_6$) avec la symétrie ponctuelle trigonale S_6 - $\bar{3}$, soit par allongement suivant l'axe C_4 (cas de $CuSn(OH)_6$) avec la symétrie ponctuelle C_{2h} - 2/m. A partir du schéma d'éclatement des termes cubiques dans la symétrie trigonale et en supposant que l'approximation d'un champ cristallin faible reste valable, on en déduit les termes fondamentaux des ions M^{II} engagés dans la structure hydroxystannate , dans un environnement de symétrie S_6 ou C_{2h} pour le cuivre (tableau 21).

Pour l'ensemble des composés de cette série isostructurale, on note :

- une variation de volume de la maille élémentaire juste proportionnelle à la variation du rayon du divalent (fig. 21) sans la nécessité d'envisager une surmaille pour $CuSn(OH)_6$.

- dans tous les cas, le cation reste au centre de symétrie de l'environnement octaédrique.

- tous les divalents, à l'exception de Cu^{2+}, sont dans un environnement de ligands de symétrie S_6 ($\bar{3}$) : ils présentent un niveau fondamental non dégénéré par suite du sens de la déformation de l'octaèdre de coordinence, à l'exception du cobalt divalent dont le fondamental reste doublement dégénéré. Il n'y a pas lieu d'envisager qu'une telle symétrie de site soit la conséquence d'un effet Jahn-Teller puisque $NiSn(OH)_6$ présente autour du nickel la même symétrie du champ cristallin. Dans le cas du cobalt divalent, la possibilité d'une perturbation par couplage spin-orbite suffit à lever la dégénérescence fondamentale. Quant au composé

Tableau 20 - Groupes de symétrie de la structure type ReO_3 des surstructures $M^{II}Sn(OH)_6$, $CuSn(OH)_6$.

	groupe d'espace	groupe ponctuel cristallographique	groupe ponctuel de site cationique
ReO_3	$P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ (O_h^1)	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ (O_h)	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ (O_h)
$M^{II}Sn(OH)_6$	$Pn3$ (T_h^2)	$\frac{2}{m}\bar{3}$ (T_h)	$\bar{3}$ (S_6)
$CuSn(OH)_6$	$P4_2/nnm$ (D_{4h}^{12})	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ (D_{4h})	$\frac{2}{m}$ (C_{2h})

(entre parenthèses sont notés les symboles d'après Schoëflies.)

Tableau 21 - Termes fondamentaux dans l'approximation du champ faible.

Divalent	Configuration	groupe ponctuel de symétrie	terme fondamental
Mg^{2+}	$2p^6$	S_6	^1A_g
Mn^{2+}	$3d^5$	S_6	^6A_g
Co^{2+}	$3d^7$	S_6	^4E_g
Ni^{2+}	$3d^8$	S_6	^3A_g
Cu^{2+}	$3d^9$	S_6 / C_{2h}	^2E_g / ^2A_g
Zn^{2+}	$3d^{10}$	S_6	^1A_g
Fe^{2+}	$3d^6$	S_6	^5E_g
Fe^{3+}	$3d^5$	S_6	^6A_g

au fer, le phénomène d'oxydo-réduction conduit à la présence de fer III dont le fondamental reste dégénéré. Seul le niveau fondamental du cuivre dans la symétrie S_6 resterait doublement dégénéré.

- Cu^{2+} présente dans $CuSn(OH)_6$ un niveau non dégénéré ^2A_g avec une symétrie ponctuelle C_{2h} : C_{2h} n'est pas sous-groupe de S_6 mais c'est l'un des 2 sous-groupes d'ordre le plus élevé du groupe ponctuel cristallographique T_h ($\frac{2}{m}\bar{3}$) de $MSn(OH)_6$, l'autre étant S_6. Le groupe cristallographique T_h traduit la symétrie macroscopique de ces hydroxydes. D'où la distorsion créée par les forces de ligands autour du cuivre, a été plus importante que celle juste suffisante pour lever la dégénérescence du cuivre à partir de l'environnement idéal qu'aurait eu le cuivre dans le réseau ReO_3 (dégradation de C_h à D_{4h}) et cela se justifie puisque D_{4h} n'est pas contenu dans la symétrie type de l'arrangement de $MSn(OH)_6$. Elle n'a pas été jusqu'à atteindre la symétrie C_i qui serait bien sous groupe de S_6 . Mais elle a été celle nécessaire et suffisante pour lever la dégénérescence fondamentale tout en gardant le plus possible de la symétrie initiale traduite par la symétrie macroscopique de ces hydroxydes.

Le phénomène de distorsion observé dans $CuSn(OH)_6$ et interprété à l'intérieur d'une série de composés isostructuraux est un exemple de phénomène de type Jahn-Teller que l'on peut commenter dans l'approximation du champ cristallin : la distorsion est telle qu'il y ait levée totale de la dégénérescence fondamentale tout en préservant au maximum la symétrie rendant compte de l'arrangement structural des hydroxydes $MSn(OH)_6$ à l'échelle macroscopique.

CHAPITRE V

L'OXYDE $Pb_2Sn_2O_6$, xH_2O DE TYPE PYROCHLORE

Lorsque le divalent est le Plomb II, la méthode de préparation décrite au chapitre I ne permet pas d'obtenir d'hydroxystannate de formule "$PbSn(OH)_6$" analogue aux autres hydroxystannates. Mais nous avons obtenu un nouveau composé de formule $Pb_2Sn_2O_6$, $x\,H_2O$, de type pyrochlore, à rapprocher de celui signalé par H. P. Rooksby (62) qui a identifié comme colorant et opacifiant de verres anciens une phase $Pb[Sn, Si]O_3$. Il existe aussi un oxyde double $PbSnO_3$ perovskite dont la synthèse a été réalisée récemment sous haute pression (63).

Après avoir identifié la phase obtenue, après l'avoir étudié par diffraction des rayons X, nous analyserons les différentes interprétations de la structure avant de conclure.

I - IDENTIFICATION

L'analyse radiocristallographique permet l'identification du nouveau composé ; des renseignements complémentaires sont fournis par l'analyse thermopondérale et la microscopie électronique.

I. 1 - Morphologie

L'examen des diagrammes de poudre révèle un ensemble de raies assez fines aux faibles angles de Bragg ; leur largeur augmente sensiblement en fonction de l'angle de diffraction.

D'après la formule de Scherrer (23) la largeur des raies

à mi-hauteur est fonction inverse du diamètre apparent des cristallites. Le précipité analysé est constitué de cristallites de petites dimensions.

La microscopie électronique permet d'apprécier avec plus de précision la taille des particules. La photographie (fig.27) montre des agglomérats sombres et des zones plus claires, qui correspondent à une plus grande dispersion de la poudre sur la grille du microscope. Le choix dans ces zones claires, de quelques cristallites parmi les plus gros, permet de chiffrer leur diamètre moyen à 250 Å à 5 p. 100 près, ce qui s'accorde bien avec l'élargissement des raies de diffraction X.

I. 2 - Indexation et paramètre de la maille cristalline

Le diagramme de diffraction des rayons X s'indexe dans le système cubique à faces centrées. Les extinctions systématiques observées conduisent à établir le symbole d'extinction Fd.. et à proposer le groupe de recouvrement Fd3m.

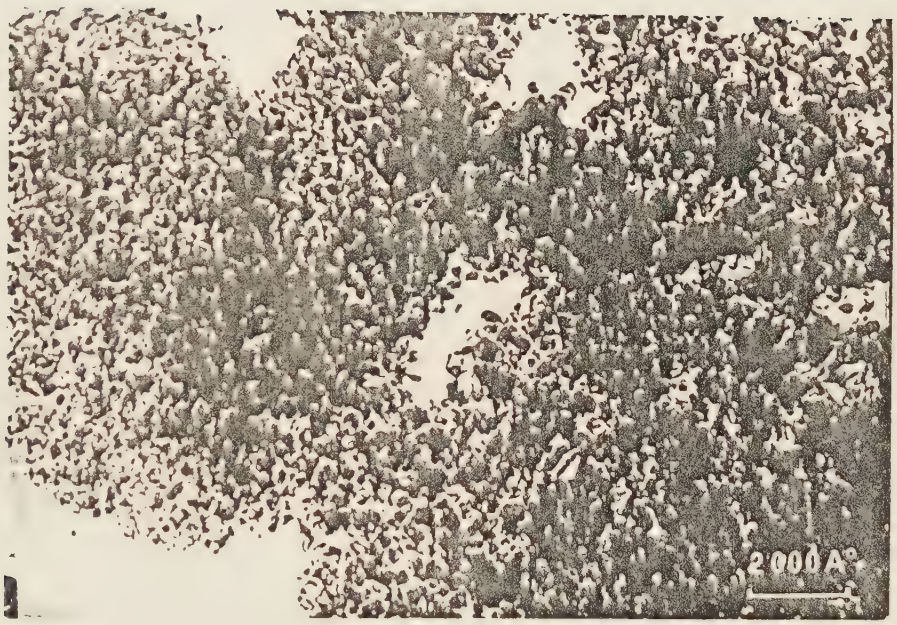
Le paramètre est mesuré à partir des clichés de Debye-Scherrer obtenus avec une chambre de 114, 6 mm de diamètre, disposée suivant le montage de Straumanis. Les diffractions aux angles $\theta > 60°$ ne pouvant pas être exploitées par suite de leur élargissement trop important, nous avons utilisé les raies comprises entre 20° et 60° et employé la fonction d'extrapolation de Nelson et Riley (22).

L'affinement du paramètre cristallin conduit à la valeur : $10,718_6$ Å $\pm$ 0, 001 Å pour la maille cubique à faces centrées. La comparaison entre valeurs observées et calculées montre que les résidus Δ_i sont tous compris entre 0, 001 et 0, 0001.

I. 3 - Hypothèse de structure et de formule. Stabilité.

L'indexation , la valeur du paramètre réticulaire, l'examen qualitatif des intensités de raies de diffraction laissent supposer qu'il s'agit d'une structure fluorine. En effet, il y a une analogie remarquable entre le diagramme de poudre de ce produit et celui de la fluorine ;

Figure 27 - Micrographie électronique du composé de l'étain IV et du plomb II.



les raies fortes ont des positions voisines dans chacun d'eux et leurs intensités relatives sont conservées. L'indexation de l'ensemble du diagramme conduit à doubler le paramètre de la maille fluorine.

Cette analogie cristalline conduit à l'hypothèse d'une phase de type pyrochlore, dont la formule serait $Pb_2Sn_2O_6$, xH_2O où x est compris entre 0 et 1 ou bien, $Pb_2Sn_2O_{7-y}H_{2-2y}$ avec $y = 1 - x$.

L'analyse chimique et thermochimique apporte des renseignements complémentaires. Les tests classiques d'analyse qualitative de recherche des cations montrent qu'il ne peut rester en solution, après filtration du produit, que des traces des ions mis en oeuvre. Le précipité recueilli dans une solution qui contenait initialement des concentrations égales en plomb et en étain, a bien une composition définie par un rapport Pb/Sn voisin de 1. Les dosages chimiques quantitatifs ne sont pas assez précis pour pouvoir atteindre une valeur significative de x.

L'analyse thermopondérale donne plus de renseignements sur la présence d'eau dans le produit étudié. Avant examen, les échantillons ont séjourné au dessicateur à vide, assez longtemps pour que l'eau adsorbée à la surface des cristallites ait été éliminée. La température maximum atteinte au cours des thermopesées ne dépasse pas 500°C, car la tension de vapeur du plomb devient appréciable à des températures immédiatement supérieures. Au cours d'essais sous vide primaire, il n'y a pas eu d'oxydation du plomb, ce que confirme le fait que la couleur jaune franc du produit est inchangée en fin d'expérience. A la vitesse de chauffe de 150° C/heure, et pour une prise d'essai voisine de 100 mg, apparaît une perte de poids continue due à un départ d'eau, jusqu'à environ 400° C, perte évaluée à 1, 72 p. 100 $\pm$ 0, 2 p. 100. Pour la composition $Pb_2Sn_2O_6$, H_2O le départ d'une molécule d'eau correspondrait à une perte de poids de 2, 35 p. 100.

Ces résultats montrent que la formule est voisine de $Pb_2Sn_2O_6$, 0, 7 H_2O (à $\pm$ 0, 1 H_2O près). L'examen aux rayons X du produit chauffé à 500° C, après thermopesée, révèle toujours la présence de la phase pyrochlore. Le paramètre a subi une légère diminution de l'ordre

de 0, 03 Å et les raies semblent élargies.

Ces faits sont en bon accord avec l'hypothèse envisagée quant à la formule et à la structure. Comme on le sait, le 7^{e} oxygène des pyrochlores de formule idéale $A_2B_2O_7$ n'est pas indispensable à l'existence de la structure. Le départ de l'eau ne se traduit pas par un effondrement du réseau, mais provoque une légère variation du paramètre et la création de défauts locaux. C'est un phénomène que nous avons déjà signalé pour les hydroxystannates $MnSn(OH)_6$ et $CdSn(OH)_6$ (Chap. III).

La décomposition de la phase pyrochlore se produit au-delà de 700° C à l'air. Apparaissent, dans ces conditions d'expérience, trois phases, SnO_2, Pb_2SnO_4 et un constituant non identifié, en proportion plus faible.

II - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

II. 1 - La structure pyrochlore

A la structure pyrochlore, appartiennent un grand nombre de composés de formule générale $A_2B_2X_7$. Cette structure est caractérisée par une symétrie cubique et le groupe spatial Fd3m. Le nombre de groupements $A_2B_2X_7$ ou plus généralement $A_2B_2X_6X'$, par maille conventionnelle est de 8. Les positions des atomes sont fixées, lorsque l'origine est choisie au centre de symétrie $\bar{3}$m, par les coordonnées suivantes (36)

Atome A 16 e $\bar{3}$m : 0 0 0 etc.

Atome B 16 d $\bar{3}$m : $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ etc.

Atome X' 8 a $\bar{4}$ 3m : $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$ etc.

Atome X 48 f mm : u $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$ etc.

Il est possible de décrire l'arrangement géométrique des atomes de deux façons différentes (64) :

1° - Par déformation de la structure fluorine

La maille fluorine comprend quatre groupes AX_2 soit A_4X_8. La maille d'arête double contient 8 motifs A_4X_8. La maille pyrochlore est constituée ainsi par ces 8 motifs, mais un anion X sur 8 est absent et les atomes A pour moitié sont remplacés par des atomes B de telle sorte que A et B sont ordonnés dans un réseau cubique à faces centrées analogue à celui de la fluorine.

La maille pyrochlore comprend 8 motifs $A_2B_2X_7$. Les anions sont placés dans les sites tétraédriques formés par l'arrangement des cations. Il y a trois sortes de sites tétraédriques (fig. 28).

- les positions 48 f qui ont 2 A et 2 B comme plus proches voisins ;
- les positions 8 b qui ont 4 B comme plus proches voisins ;
- les positions 8 a qui ont 4 A comme plus proches voisins.

Le 8e atome X de la fluorine, est absent de la pyrochlore, les positions 8 b sont vacantes. Les 4 atomes B qui entourent une telle lacune gardent un environnement octaédrique, si les atomes placés en 48 f subissent un déplacement u à partir de la position idéale au centre du site tétraédrique vers les atomes B les plus proches. Les atomes en 8 a restent équidistants des 4 atomes A les plus proches.

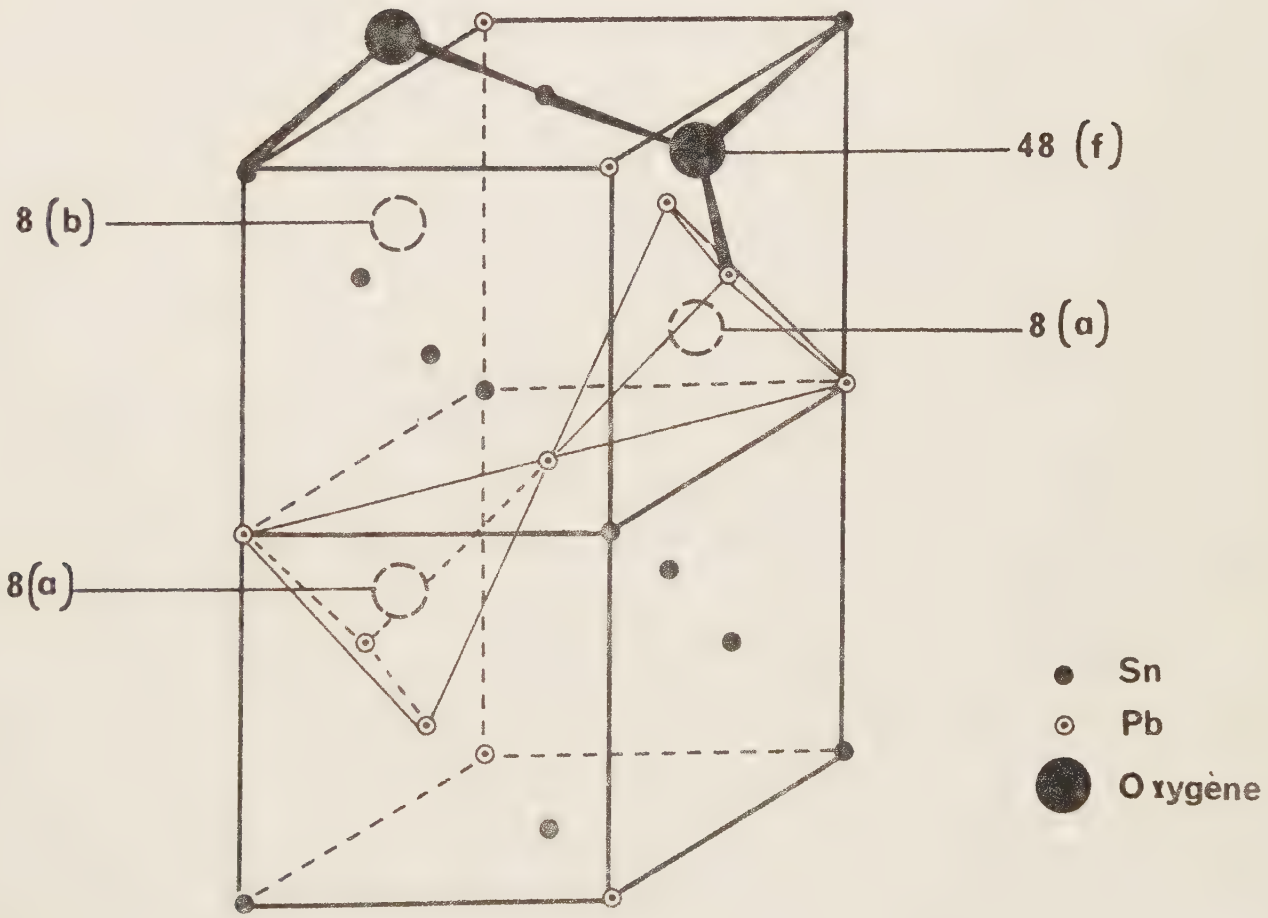
La structure pyrochlore constitue par rapport à la fluorine une surstructure due à la fois à l'ordre entre A et B et au déplacement des anions X par suite de la présence de la lacune en 8 b.

2° - Par le réseau tridimensionnel formé par les octaèdres BX_6

Les octaèdres unis par leurs sommets réalisent un enchaînement $(B_2X_6)_\infty$. Le paramètre u caractérise la position des atomes X et définit aussi la distorsion de l'octaèdre de coordination.

Le 7e anion X' et l'atome A occupent les sites vacants entre les octaèdres. L'avantage de cette description est de faire comprendre

Fig 23 - Sites tétraédriques du sous-réseau cationique dans le quart de maille pyrochlore. (69)



aisément pourquoi l'atome A ou le 7^{e} ion X'ne sont pas indispensables à la stabilité du réseau des octaèdres.

Jona, Shirane et Pepinski (64) écrivent la formule générale des pyrochlores $A_{1+x}B_2X_{6+x}$ où il est possible d'opérer des substitutions sur les groupements AX. Le minéral "pyrochlore" $CaNaNb_2O_6F$ en est un exemple, le niobate $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$ décrit par Cook et Jaffe (65) en est un autre.

II. 2 - Résultats de l'étude cristallographique

Les calculs d'affinement sont conduits à partir des mesures d'intensité des diffractions de rayons X.

L'ensemble du diagramme comprend :

1) 13 diffractions simples.

2) 7 diffractions superposées ou proches correspondant à 18 plans.

3) 4 diffractions trop faibles pour être mesurées représentant 7 plans diffractants.

Les données suivantes sont utilisées : la maille de la pyrochlore a une arête de 10, 719 Å et contient 8 groupements $Pb_2Sn_2O_6,xH_2O$. Les positions respectives des atomes , dans le groupe spatial Fd3m, avec l'origine prise au centre de symétrie $\bar{3}m$, sont :

16 Pb en 16 (c) , 16 Sn en 16 (d) , 8 O' en 8 (a),

et 48 O en 48 (f).

Le seul paramètre de position variable est le paramètre u de l'oxygène (suivant l'axe des x) en 48 (f). Aucune supposition n'est faite sur la position des hydrogènes. Tous les atomes de la structure étant en positions spéciales, des règles d'extinctions systématiques sont plus spécifiques de la structure pyrochlore que des restrictions générales du groupe de recouvrement Fd3m :

pour les atomes d'oxygène en 48 (f) ou 8 (a)

$$h + k + l = 2n + 1 \quad \text{ou} \quad 4n$$

pour les atomes de plomb ou d'étain en 16 (c) et 16 (d)

$$h,\ k,\ l = 2n + 1 \quad \text{ou} \quad 4n + 2 \quad \text{ou} \quad 4n$$

1° - Hypothèse $Pb_2Sn_2C_6$, H_2O ou $Pb_2Sn_2C_7H_2$ ($x = 1$)

La valeur initiale de u est de 0, 425, u est exprimé en fraction de paramètre de maille. La valeur de l'indice d'incertitude est de 4, 5 p. 100 en ne tenant pas compte des plans nuls ou non observés. Deux séries de calcul conduisent aux résultats du tableau 22 où u = 0, 435 et R = 0, 031. En fait, la 2e série de calculs n'a pas modifié les valeurs obtenues après une première série, seul R est passé de 0, 033 après la 1re série à la valeur finale de 0, 031. L'affinement des facteurs de Debye, qui figurent sur ce tableau, a été conduit séparément pour chacun d'eux ; le facteur de corrélation B_{Pb}/B_{Sn} est de -0, 8. Un affinement global des paramètres d'agitation thermique permet d'atteindre un indice d'incertitude de 0, 029, pour les facteurs B respectivement égaux à 2, 2 pour le plomb, 2, 8 pour l'étain, 1, 4 pour l'oxygène (48 f) et 9, 3 pour l'oxygène (8 a). Les valeurs divergent légèrement de façon à rendre R minimum sans qu'il soit possible d'attribuer à ces valeurs de réelle signification physique.

	valeurs initiales	valeurs finales et écarts-types	
u	0, 425	0, 435	$(0, 003_7)$
K	0, 099	0, 099	
B_{moyen}	2, 4	2, 43	
B_{Pb}	-	2, 4	(0, 1)
B_{Sn}	-	2, 6	(0, 2)
B_O	-	1, 6	(0, 8)
$B_{O'}$	-	11, 9	(6, 4)
R	0, 045	0, 031	

Tableau 22 - Hypothèse $Pb_2Sn_2O_7H_2$

Tableau 23- Hypothèse $Pb_2Sn_2O_7H_2$.

hkl	F_0	F_c	hkl	F_0	F_c
111	8, 9	12, 2	751	11, 7	11
311	14, 6	11, 1	662	84, 6	84, 6
222	161, 4	163, 9	840	82, 2	81, 2
400	131, 5	131, 5	664	0	5, 5
331	25, 5	25, 4	844	72, 7	69, 8
422	0	7, 4	773	5, 1	3, 8
333	0, 5	1, 4	951	9, 5	8, 5
511	24, 5	19, 6	1022	64, 6	64, 3
440	143, 2	141, 2	662	64, 6	64, 3
531	18, 3	18, 5	880	52, 9	53, 4
620	0	8	973	4, 3	3, 9
533	9, 4	7, 6	1133	5	4, 5
622	115, 5	114, 9	1062	48, 4	49, 8
444	109, 2	108, 5	1200	44, 6	44, 7
642	0	0, 5	884	50	51, 9
800	103	100, 5	1240	42, 6	44, 3
822	0	7, 4	1066	37, 1	39
660	0	10	1244	39, 3	38
555	16	14,9			

Le tableau 23 permet de comparer les facteurs de structure observés et calculés. N'y figurent pas, les facteurs observés très faibles non mesurables de certaines diffractions où h, k, l, sont impairs. Les diffractions faibles qui y sont portées sont celles provenant de partage à partir d'intensités mesurées fortes. Les plans nuls, dont les conditions d'extinction sont spécifiques de la structure pyrochlore, ne sont pas comptés dans l'accord final. On vérifie seulement que leur valeur est plus faible que la plus faible des diffractions indépendantes mesurées.

La valeur élevée du facteur d'agitation thermique de l'oxygène O' laisse supposer un taux d'occupation du site (8 a) beaucoup trop fort dans cette hypothèse. La formule structurale conduirait par conséquent à considérer un composé contenant moins d'eau, ce que d'ailleurs a montré l'analyse thermopondérale. De fait, l'affinement à partir des résultats précédents, du paramètre u de l'oxygène O, et du taux d'occupation τ de l'oxygène O' dans le site (8 a) donne pour ce dernier une valeur de 0, 006 et un écart-type de 0, 011. u vaut alors 0, 427 et l'écart-type 0, 004. La formule correspondante serait $Pb_2Sn_2O_6$, 0, 15 H_2O (x = 1 lorsque τ = 0, 041 6). Nous n'avons pas fait avec ce résultat d'affinement complet, car en fait la valeur très élevée de l'écart-type (deux fois la valeur du paramètre lui-même) traduit l'imprécision d'une telle détermination. Ceci nous a conduit à l'hypothèse de formule $Pb_2Sn_2O_6$, où le 7^e oxygène O' de la structure pyrochlore, est absent.

2° - Hypothèse $Pb_2Sn_2O_6$ (x = 0)

A partir du paramètre u = 0, 425, l'ensemble des calculs donne les résultats du tableau 24. L'indice d'incertitude est de 0, 034 pour un paramètre d'oxygène inchangé. L'affinement global de l'ensemble des paramètres d'agitation thermique donne là aussi des valeurs qui divergent davantage par suite de corrélation élevée entre ces paramètres. R est de 0, 033 pour B_{Pb} = 2, 1 (0, 1) , B_{Sn} = 3, 1 (0, 2) et B_O = 1, 2 (0, 8).

	valeurs initiales	valeurs finales et écarts-types
u	0, 425	0, 425 $(0, 003_9)$
K	0, 099	0, 098
B_{moyen}	2, 38	2, 4
B_{Pb}	-	2, 3 (0, 06)
B_{Sn}	-	2, 6 (0, 1)
B_O	-	1, 2 (0, 8)
R	0, 045	0, 034

Tableau 24 - Hypothèse $Pb_2Sn_2O_6$

Une deuxième série de calculs est inutile puisque u est inchangé après la première série. Le tableau 25 permet la comparaison entre facteurs observés et calculés.

On peut remarquer d'après ces différents résultats, que l'influence du partage des observations, dans le cas de notre étude, est négligeable. La raison principale tient au fait que seul le paramètre de position de l'oxygène suivant l'axe des x est variable ; de plus la contribution des oxygènes est faible. Seules les réflexions d'indices h, k, l = 2 n + 1 où plomb et étain diffractent en opposition, y sont sensibles. Or, l'intensité résultante pour de tels plans est plus faible et l'imprécision de la mesure plus grande ce qui, de toute façon, ne peut donner pour ces plans un bon accord.

3° - Autres hypothèses

1) Certains auteurs ont envisagé la possibilité de placer le 7e oxygène dans la maille pyrochlore en site 8 (b) au lieu de 8 (a). Mais il semble que dans ce cas, les distances A - O' soient trop petites, comme l'a montré Sleight (66). Nous avons étudié cependant cette possibilité :

Tableau 25 - Hypothèse $Pb_2Sn_2O_6$

hkl	F_0	F_c	hkl	F_0	F_c
111	8, 9	10	751	12	12, 4
311	18, 3	13, 9	662	84, 2	84, 7
222	160, 3	164, 1	840	82, 2	79, 9
400	131, 5	133, 3	664	0	3
331	25, 5	23, 1	844	72, 7	71, 1
422	0	10, 6	773	5	4, 5
333	4, 4	1, 9	951	11	11, 9
511	24, 6	21, 7	1022	64, 4	64, 5
440	143, 2	141, 7	662	64, 4	64, 5
531	18, 3	19, 1	880	52, 9	53, 5
620	0	3	973	5, 2	4, 3
533	12, 1	10, 4	1133	5, 2	4, 3
622	115, 5	114, 8	1062	48, 4	50, 1
444	109, 2	105, 2	1200	44, 6	45, 9
642	0	0, 9	884	49, 7	51, 6
800	103	99, 8	1240	42, 6	44, 2
822	0	9, 5	1066	37, 1	39, 5
660	0	6, 3	1244	39, 3	38, 8
555	17, 4	17, 9			

$Pb_2Sn_2O_6$, H_2O avec 16 Pb en 16 (c),

16 Sn en 16 (d), 48 O en 48 (f)

et 8 O' en 8 (b) : $\frac{3}{8}$ $\frac{3}{8}$ $\frac{3}{8}$ etc.,

A partir de u = 0, 435, on a obtenu les résultats suivants :

R = 4, 5 p. 100 u = 0, 433 (0, 004)

les facteurs de températures restant inchangés. L'accord est donc moins bon.

2) La possibilité d'existence de pyrochlores de formule générale $A_{1+x}B_2X_{6+x}$ conduit à considérer l'hypothèse de lacunes dans le réseau cristallographique du plomb, bien que l'accord observé précédemment entre valeurs expérimentales et calculées pour les réflexions fortes, rend peu probable cette éventualité. En fait, l'indice d'incertitude augmente avec le taux de lacunes dans le réseau du plomb et atteint 8 p. 100 pour 25 p. 100 de plomb manquant.

3) L'existence d'un désordre même faible , dans la répartition des atomes lourds plomb et étain entre les 2 sites 16 (c) et 16 (d), ne changerait pas l'intensité calculée des diffractions dont les indices sont tous pairs, il y a alors addition des amplitudes correspondantes, mais par contre l'effet en serait très sensible sur les diffractions d'indices impairs. R là aussi augmente avec le taux de désordre et atteint 8 p. 100 pour un désordre, de répartition de 25 p. 100, sans que le paramètre u soit beaucoup modifié, ce que traduit la variation des intensités calculées pour les trois réflexions indépendantes 111, 311 et 511.

	F_0	Hypothèse $Pb_2Sn_2O_7H_2$ F_c	Hypothèse $Pb_2Sn_2O_6$ F_c	Hypothèse d'un taux de 25 p. 100 de désordre F_c
111	8, 9	12, 6	10, 2	4, 7
311	25, 5	24, 5	23, 1	18
511	18, 3	18, 5	19, 1	9, 3

4° - Distances interatomiques

Ce calcul a été fait pour les deux hypothèses $Pb_2Sn_2O_7H_2$ et $Pb_2Sn_2O_6$ (tableau 26). Il est à noter que les distances Sn - O et Pb - O dépendent du paramètre de la maille a et de celui de l'oxygène u, la distance Pb - O' ne dépend que de a.

	$Pb_2Sn_2O_7H_2$ u = 0,435	$Pb_2Sn_2O_6$ u = 0,425
Sn - O	2,019 $(0,003_7)$	2,058 $(0,003_9)$
Sn - O	3,872 $(0,003_7)$	3,966 $(0,003_9)$
Pb - O	2,743 $(0,003_7)$	2,667 $(0,003_9)$
Sn - O'	4,444	-
Pb - O'	2,321	-
O - O	2,830 $(0,005_3)$	2,785 $(0,005_3)$
O - O	2,880 $(0,005_3)$	3,032 $(0,005_3)$
O - O'	3,323 $(0,003_7)$	-

Tableau 26 - Distances interatomiques

III - DISCUSSION : CONDITIONS D'EXISTENCE DE LA PHASE PYROCHLORE HYDRATEE

L'affinement de structure dans les deux hypothèses extrêmes $Pb_2Sn_2O_7H_2$ et $Pb_2Sn_2O_6$ conduit à un accord comparable entre facteurs de structure observés et calculés. S'il est possible d'affirmer que la structure pyrochlore, décrite classiquement, caractérise bien l'arrangement des atomes, la présence des atomes lourds plomb et étain rend imprécise la détermination du taux d'occupation du site 8 (a) où est placé le 7^e oxygène. Cependant, les résultats obtenus, relatifs à l'agitation thermique des atomes et à la valeur du paramètre atomique de l'oxygène, permettent de tirer certaines conclusions quant à la composition du composé étudié,

que confirme également le comportement du produit soumis aux traitements thermiques.

a) Le facteur de Debye de l'atome d'oxygène en 8 (a) apparaît comme étant beaucoup trop élevé, par comparaison à l'agitation thermique moyenne des atomes de la structure. Cependant, les facteurs relatifs au plomb et à l'étain restent dans les deux cas envisagés, élevés pour de tels atomes : nous ne cherchons pas à donner de signification physique à ces résultats, mais notons seulement l'influence prépondérante des diffractions du diagramme de poudre, à des angles 2θ supérieurs à 120° , où des mesures peu précises, obtenues par défaut, peuvent fortement influencer le facteur d'agitation thermique global dans le sens observé ; c'est sans aucun doute, le cas dans notre étude où la morphologie même du précipité constitué de petits cristallites, conduit à l'observation de diffractions élargies et difficiles à mesurer aux grands angles. Tout en tenant compte de ce phénomène, il n'en reste pas moins vrai qu'une comparaison qualitative des facteurs de Debye reste valable et qu'on peut en déduire une occupation du site 8 (a) trop importante. La formule est donc $Pb_2Sn_2O_6$, x H_2O où x est certainement inférieur à 1, ce qui est un bon accord avec l'analyse thermopondérale.

b) Dans chacune des hypothèses retenues, les valeurs des paramètres d'oxygène (0, 435 lorsque x = 1 , 0, 425 lorsque x = 0) sont suffisamment différentes pour être significatives de chaque composition. Il en est de même des distances interatomiques qui dépendent de ces paramètres. Ces résultats peuvent être intéressants à comparer avec ceux relatifs à d'autres pyrochlores qui contiennent aussi de l'étain + 4 en coordinence 6.

Les pyrochlores d'étain et de terres rares $Ln_2Sn_2O_7$ avec Ln = Y, Sm, La, ont été étudiés par Brisse et Knop (67) à l'aide de la diffraction des rayons X et des neutrons. A partir de l'affinement des structures, ces auteurs ont calculé les distances caractéristiques Sn - O, Ln - O, Ln - O', O - O , O - O' pour ces trois composés. Sur le tableau 27 figurent uniquement les distances qui dépendent à la fois de a

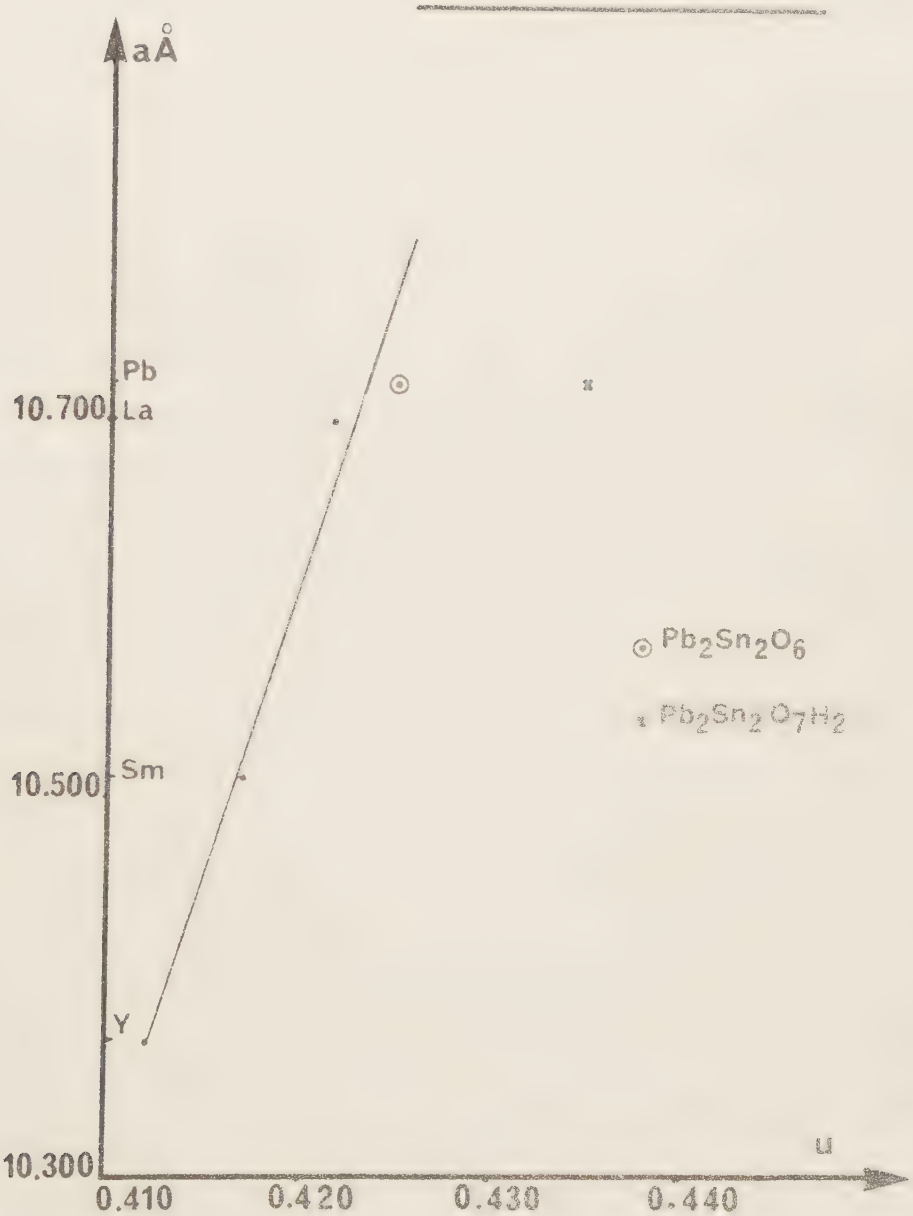
et de u. La variation de u et des distances, en fonction du paramètre a de la maille pyrochlore $A_2Sn_2O_7$ lorsque A = Y, Sm, La ou Pb, impose certaines remarques.

Paramètres et distances	$Y_2Sn_2O_7$	$Sm_2Sn_2O_7$	$La_2Sn_2O_7$
a	$10,372_5$	$10,509_5$	10,700
u	$0,412_0 \pm 9$	$0,4167 \pm 26$	$0,421_6 \pm 1$
Sn - O	$2,048 \pm 8$	$2,054 \pm 22$	$2,070 \pm 4$
Sn - O	$3,956 \pm 16$	$3,965 \pm 48$	$3,991 \pm 4$
A - O	$2,485 \pm 12$	$2,554 \pm 36$	$2,635 \pm 4$
O - O	$2,649 \pm 5$	$2,700 \pm 14$	$2,766 \pm 3$
O - O	$3,124 \pm 11$	$3,096 \pm 31$	$3,080 \pm 3$

Tableau 27 - Paramètres et distances interatomiques de pyrochlores $Ln_2Sn_2O_7$ (67)

Pour les trois pyrochlores d'étain et de lanthanide, le paramètre de position de l'oxygène varie de façon approximativement linéaire en fonction de a (fig. 29). En supposant qu'une variation linéaire de u en fonction de a peut encore être acceptée, quel que soit l'atome Ln ou A présent à côté de l'étain, la valeur de u la plus probable concernant la pyrochlore de plomb et d'étain est de 0,425, dans ce cas x = 0 ; la valeur de 0,435 s'éloigne très nettement de la droite tracée. La valeur exactement extrapolée sur cette droite pour $a_{Pb_2Sn_2O_6,\ xH_2O} = 10,719$ Å et d'ailleurs extérieure à l'intervalle (0,425 , 0,435) par défaut, ce qui tend à prouver qu'une solution intermédiaire ($0 < x < 1$) serait plus défavorable que la solution extrême x = 0. Ces différentes valeurs de u sont toutes comprises dans l'intervalle de Sleight (66). Cet auteur a montré que les bornes extrêmes caractérisant la structure pyrochlore sont de 0,445 lorsque

Fig 29 Variation de u en fonction de a $A_2Sn_2O_7$



les oxygènes entourant le cation B forment un octaèdre légèrement dilaté, l'octaèdre régulier correspondant à $x = 0,437_5$ et de 0, 395 lorsque c'est le cube de coordination autour de A qui présente une légère distorsion, par rapport au cube régulier pour lequel x = 0, 375, valeur encore jamais atteinte. Le paramètre u caractérise bien ici, le degré de distorsion de l'octaèdre de coordination de l'étain en fonction de la nature de l'atome A.

Les distances caractéristiques Sn - O, première et deuxième distances les plus courtes, varient peu en fonction de a et de façon linéaire pour les trois pyrochlores de terres rares (fig. 30). Donc lorsque A change, les atomes d'oxygène subissent un déplacement tel que l'environnement autour de l'étain reste caractérisé par une constance des distances étain-oxygène, ce qui a été souvent observé pour une même coordinence dans de nombreuses structures de type spinelle ou perovskite (68). La figure montre que les distances $(Sn - O)_1$ et $(Sn - O)_2$ qui caractérisent $Pb_2Sn_2O_6$, sont les plus proches des valeurs obtenues par extrapolation des droites de variation en fonction des paramètres de maille, et caractérisent bien la structure octaédrique de l'étain dans une maille pyrochlore.

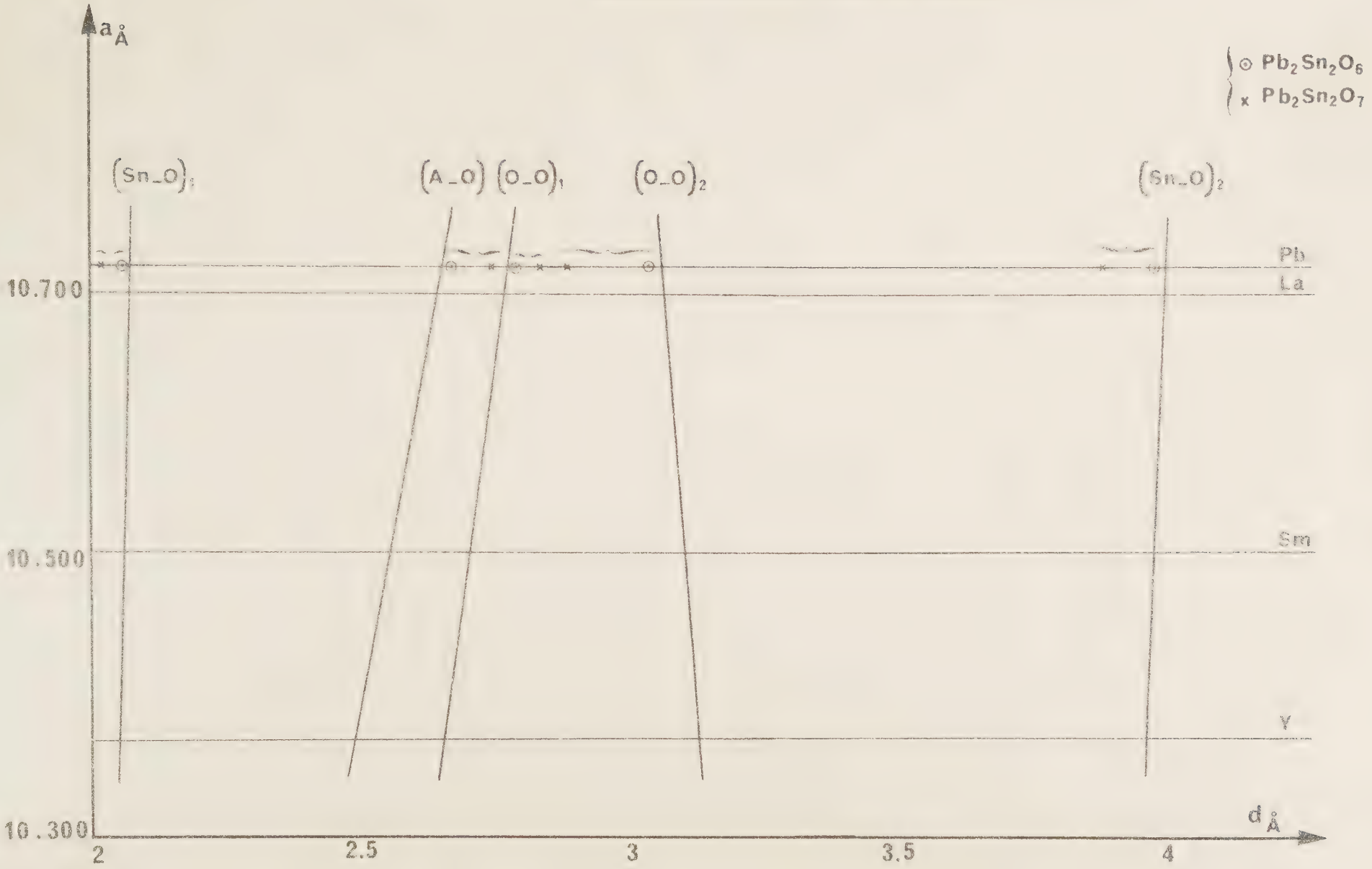
Les autres distances, représentées sur le diagramme 30 accusent une variation plus grande de l'yttrium au lanthane, mais suivent là aussi approximativement une loi linéaire. Pour toutes ces distances, ce sont celles calculées dans l'hypothèse $Pb_2Sn_2O_6$ qui sont les plus proches de celles obtenues par extrapolation linéaire à partir des données relatives aux pyrochlores d'étain et de terres rares, la valeur exacte donnée par l'extrapolation étant toujours située à l'extérieur de l'intervalle des distances caractéristiques, correspondant à chacune des structures $Pb_2Sn_2O_6$ ou $Pb_2Sn_2O_7H_2$.

Toutes ces comparaisons tendent à montrer que la formule de la pyrochlore de plomb et d'étain est $Pb_2Sn_2O_6$.

c) L'analyse thermopondérale a révélé la présence d'environ 0, 7 molécule d'eau par molécule $Pb_2Sn_2O_6$.

D'autre part, les clichés de rayons X sur le produit qui a subi

Fig 30 Variation des distances interatomiques en fonction de a $A_2Sn_2O_7$



le traitement thermique montrent que la structure pyrochlore est maintenue, après le départ de cette eau. Des modifications de paramètre et d'élargissement des raies sont apparues, mais la charpente de l'édifice cristallin reste définie par les octaèdres d'oxygène entourant l'étain. L'eau présente dans la molécule $Pb_2Sn_2O_6$ ne participe pas à la diffraction cohérente des rayons X d'après l'étude cristallographique. Elle serait, d'après l'étude thermochimique, de type zéolithique ou "encagée".

d) D'autres pyrochlores contenant du plomb sont déficitaires en oxygène. Longo, Raccah et Goodenough(69) ont montré que la stabilité des pyrochlores $Pb_2M_2O_{7-x}$ avec M = Ru , Ir ou Re pouvait s'expliquer par la création d'orbitales liantes plomb-plomb recouvrant les lacunes d'oxygène et expliquent ainsi la densité électronique appréciable des sites 8 (a). Seuls les oxydes mixtes de plomb ou de bismuth et d'éléments de transition, peuvent d'après ces mêmes auteurs, donner des pyrochlores déficitaires $A_2B_2O_6$. Est cité, comme exception, l'oxyde décrit par Sleight $AgSbO_3$. En fait, la pyrochlore $Pb_2Sn_2O_6$ est aussi une exception aux règles de Longo, Raccah et Goodenough ; elle contient bien du plomb, mais la présence de l'étain à la place d'un élément de transition avec des électrons d disponibles, conduirait d'après ces mêmes auteurs (69) à l'obtention d'une phase de structure perovskite comme l'est $PbTiO_3$. Il existe bien d'ailleurs une forme perovskite $PbSnO_3$, obtenue sous hautes pressions (63). La phase $Pb_2Sn_2O_6$ est comparable à $Ag_2Sb_2O_6$ (70) ou pyrochlore déficitaire. Bien que Sleight ait préparé $AgSbO_3$ directement sous forme anhydre, sans réussir à synthétiser de phase hydratée, il est possible d'établir une relation entre l'antimoniate et l'hydroxyde double de formule $AgSb(OH)_6$; en effet, $AgSb(OH)_6$ et $NaSb(OH)_6$, de structure isotype des hydroxystannates, donnent par déshydratation complète ou partielle les pyrochlores $Ag_2Sb_2O_6$ et $Na_2Sb_2O_7H_2$ (71).

$Pb_2Sn_2O_6$, obtenu directement par précipitation, provient probablement de la déshydratation dans le milieu même d'une phase hydroxyde à rapprocher des autres hydroxystannates, que nous n'avons pu cependant isoler.

$Pb_2Sn_2O_6$ comme $Ag_2Sb_2O_6$ est une fluorine deux fois déficitaire en oxygène et de ce point de vue, est proche des structures de type C-oxydes de terres rares. Cependant, les deux types de cations gardent un ordre 1/1 caractéristique des pyrochlores au lieu de l'ordre 3/1 des oxydes A_4O_6. Ces structures déficitaires semblent être caractérisées par des liaisons nettement covalentes : l'oxygène garde un environnement tétraédrique avec deux voisins A et deux voisins B les plus proches et peut ainsi former quatre liaisons fortes covalentes, à la différence des structures perovskites ABO_3 où il y a un environnement octaédrique de cations. D'ailleurs, l'oxyde double de plomb et d'étain est à notre connaissance un des rares oxydes qui existent sous les deux formes cristallographiques pyrochlore déficitaire et perovskite, avec les composés au bismuth tels que $BiYO_3$ (72) et celui au plomb $PbRuO_3$ (73) récemment découverts.

IV - CONCLUSIONS

La méthode de préparation par précipitation, que nous avons mise au point, a permis l'obtention d'une phase nouvelle, contenant du plomb II et de l'étain IV. Les études thermopondérales et cristallographiques conduisent à l'identification d'un composé de structure pyrochlore et de formule $Pb_2Sn_2O_6$, xH_2O avec $x = 0,7 \pm 0,1$. Cependant l'état de cristallinité relativement médiocre - une estimation de la taille des cristallites par microscopie électronique montre une dimension maximum de 250 Å pour ces particules - la présence, à côté de l'oxygène, d'atomes lourds comme le plomb et l'étain, rend difficile l'étude précise de la structure. Les affinements faits dans les deux hypothèses extrêmes de composition ($x = 0$ et $x = 1$) donnent un accord comparable entre facteurs de structure observés et calculés, mais permettent le calcul du paramètre de position de l'oxygène et des distances interatomiques. Ces résultats et ceux relatifs à d'autres pyrochlores contenant de l'étain conduisent à proposer comme formule cristallographique la plus probable :

$Pb_2Sn_2O_6$. L'eau présente dans le composé est vraisemblablement incluse ou "encagée", comme il en existe dans d'autres hydroxystannates, $CdSn(OH)_6$ ou $MnSn(OH)_6$.

CHAPITRE VI

ETUDE MAGNETIQUE DES HYDROXYSTANNATES

Les mesures de susceptibilités magnétiques ont été effectuées sur les hydroxystannates dont le divalent est un ion de métal de transition soit Mn, Fe, Co, Ni et Cu, dans le domaine de température allant de l'hélium liquide à la température du début d'évolution des hydroxydes.

La correction due au diamagnétisme pour chaque hydroxyde est établie à partir de mesures faites sur les deux hydroxydes diamagnétiques $CaSn(OH)_6$ et $ZnSn(OH)_6$.

I - DIAMAGNETISME DU GROUPEMENT $Sn(OH)_6^{2-}$

Les susceptibilités diamagnétiques données par différents auteurs montrent par la diversité de leurs valeurs, la difficulté d'établir les corrections de diamagnétisme. Nous reportons dans le tableau 28 quelques valeurs d'après Selwood (74), Earnshaw (75), et celles calculées par Slater-Angus (76). Le diamagnétisme de $Sn(OH)_6^{2-}$ est obtenu par additivité des susceptibilités ioniques des constituants, aucune correction provenant de la structure de groupement n'étant envisagée. La valeur absolue du diamagnétisme pour $Sn(OH)_6^{2-}$ est de l'ordre de 100×10^{-6} uem C.G.S. et l'erreur faite sur cette correction, fut-elle de 20 %, est négligeable devant une valeur de susceptibilité paramagnétique élevée de l'ordre de 100.000×10^{-6}. Mais lorsque le paramagnétisme est beaucoup plus faible, de l'ordre de 1000×10^{-6} uem C.G.S., l'erreur faite sur la correction du diamagnétisme entraîne une incertitude relative sur le paramagnétisme allant jusqu'à 2 %.

Tableau 28- Susceptibilités diamagnétiques calculées ($-\chi_D \times 10^{-6}$/mole)

	d'après (74)	d'après (75)	calculées
Ca^{2+}	8	10, 4	10, 30
Zn^{2+}	10	15	15, 50
Sn^{4+}	16		23, 7
OH^-	12	12	
O^{2-}	12	7	11, 3
H^+	0		2, 4
$Sn(OH)_6^{2-}$	88		106

Tableau 29 - Susceptibilité diamagnétique ($-\chi_D \times 10^{-6}$/mole) de $Sn(OH)_6^{2-}$

$CaSn(OH)_6$	84, 2	$ZnSn(OH)_6$	91, 5
Ca^{2+}	10, 3	Zn^{2+}	15, 5
$Sn(OH)_6^{2-}$	73, 9	$Sn(OH)_6^{2-}$	76, 5

Ceci nous a amenés à déterminer de façon semi-empirique la susceptibilité diamagnétique de $Sn(OH)_6^{2-}$. Des mesures ont été effectuées à la température ambiante sur les composés diamagnétiques $CaSn(OH)_6$ et $ZnSn(OH)_6$. En admettant une loi additive des susceptibilités diamagnétiques anionique ($\chi_{Sn(OH)_6^{2-}}$) et cationiques ($\chi_{Ca^{2+}}$ ou $\chi_{Zn^{2+}}$), on déduit $\chi_{Sn(OH)_6^{2-}}$ (tableau 29), puisque $\chi_{Ca^{2+}}$ et $\chi_{Zn^{2+}}$ peuvent être calculées avec une bonne précision.

Pour l'ensemble de l'étude du paramagnétisme des hydroxystannates, nous prendrons la correction due au diamagnétisme du groupement anionique $Sn(OH)_6^{2-}$ suivante :

$$\chi_{Sn(OH)_6^{2-}} = -75 \times 10^{-6} \text{ uem C.G.S. } (\pm 4 \times 10^{-6} \text{ uem C.G.S.})$$

II - RESULTATS

Les mesures montrent une décroissance régulière de la susceptibilité magnétique à partir de 4 K jusqu'à l'ambiante ; seul le composé au fer montre à très basses températures une susceptibilité sensiblement constante (fig. 31). L'inverse de la susceptibilité $\frac{1}{\chi}$ (fig.32) montre une variation linéaire de 4 K à l'ambiante pour les composés au manganèse, au nickel, au cuivre, alors que en dessous de 80 K, $\frac{1}{\chi}$ tend vers une valeur constante dans le cas du composé au fer, ou s'écarte nettement de la droite obtenue par extrapolation à partir de températures plus élevées pour le composé au cobalt (fig. 33).

Dans tous les cas où une variation linéaire est observée, les calculs ont été effectués à partir des mesures comme il est indiqué au chapitre II. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 30. Les figures Annexe A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, représentent pour chaque composé la variation $\frac{1}{\chi} = f(T)$ à partir des mesures de susceptibilité et la droite calculée $\frac{1}{\chi}$ si l'on tient compte de la linéarité observée

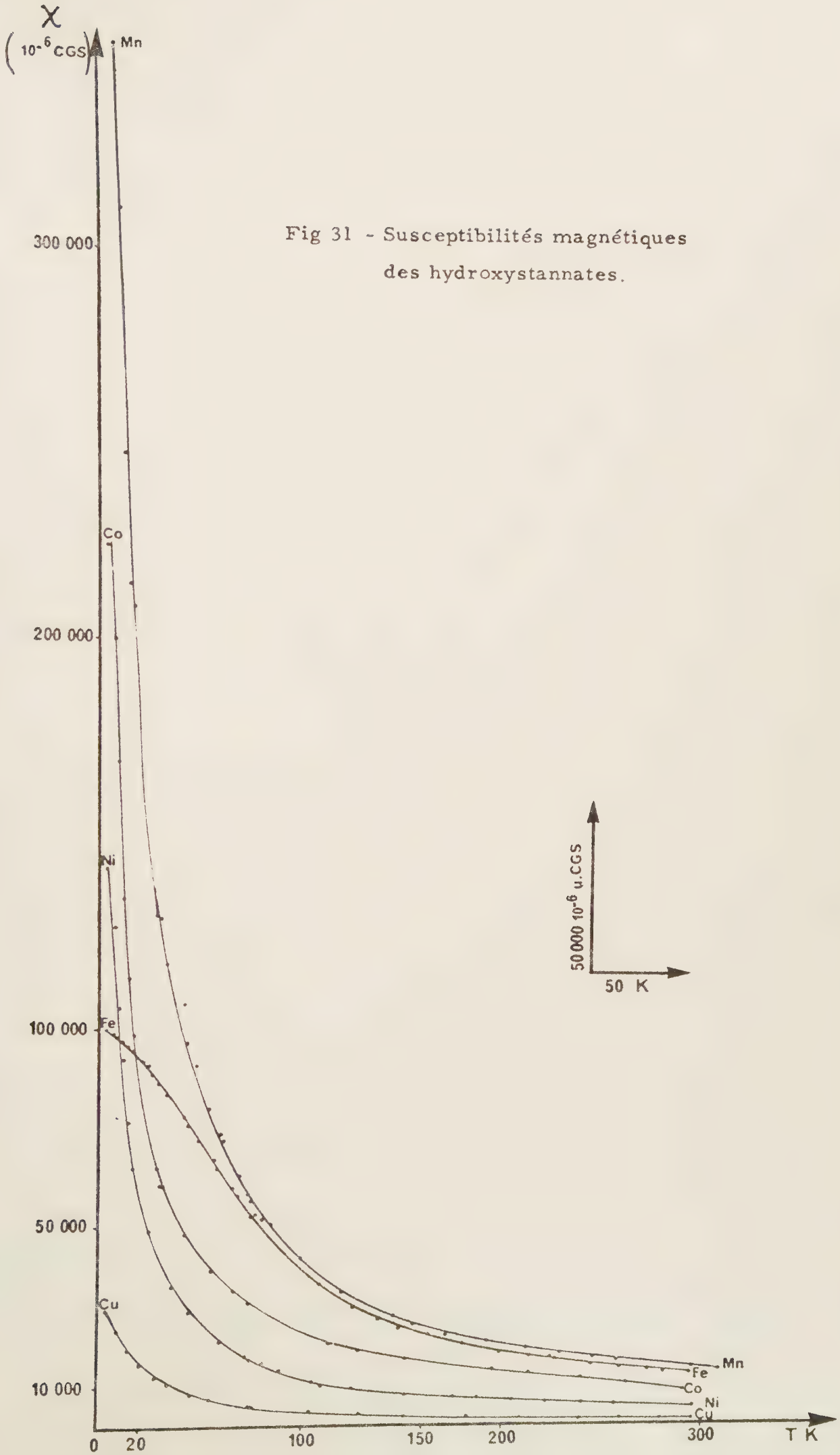


Fig 31 - Susceptibilités magnétiques des hydroxystannates.

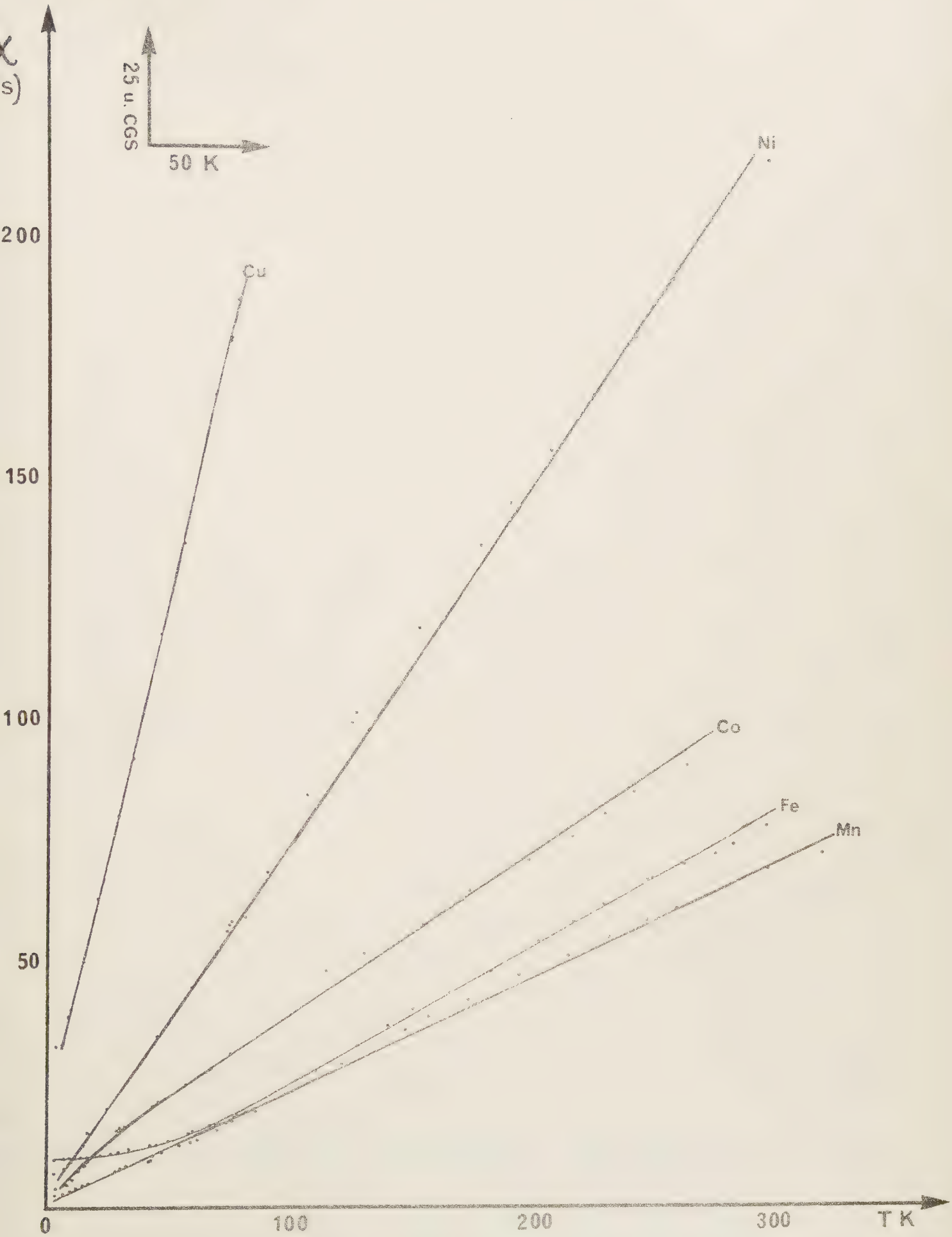


Fig 32 Variation $1/\chi = f(T)$

Fig 33 - Extrapolation vers les basses températures
des droites calculées $1/\chi = f(T)$.

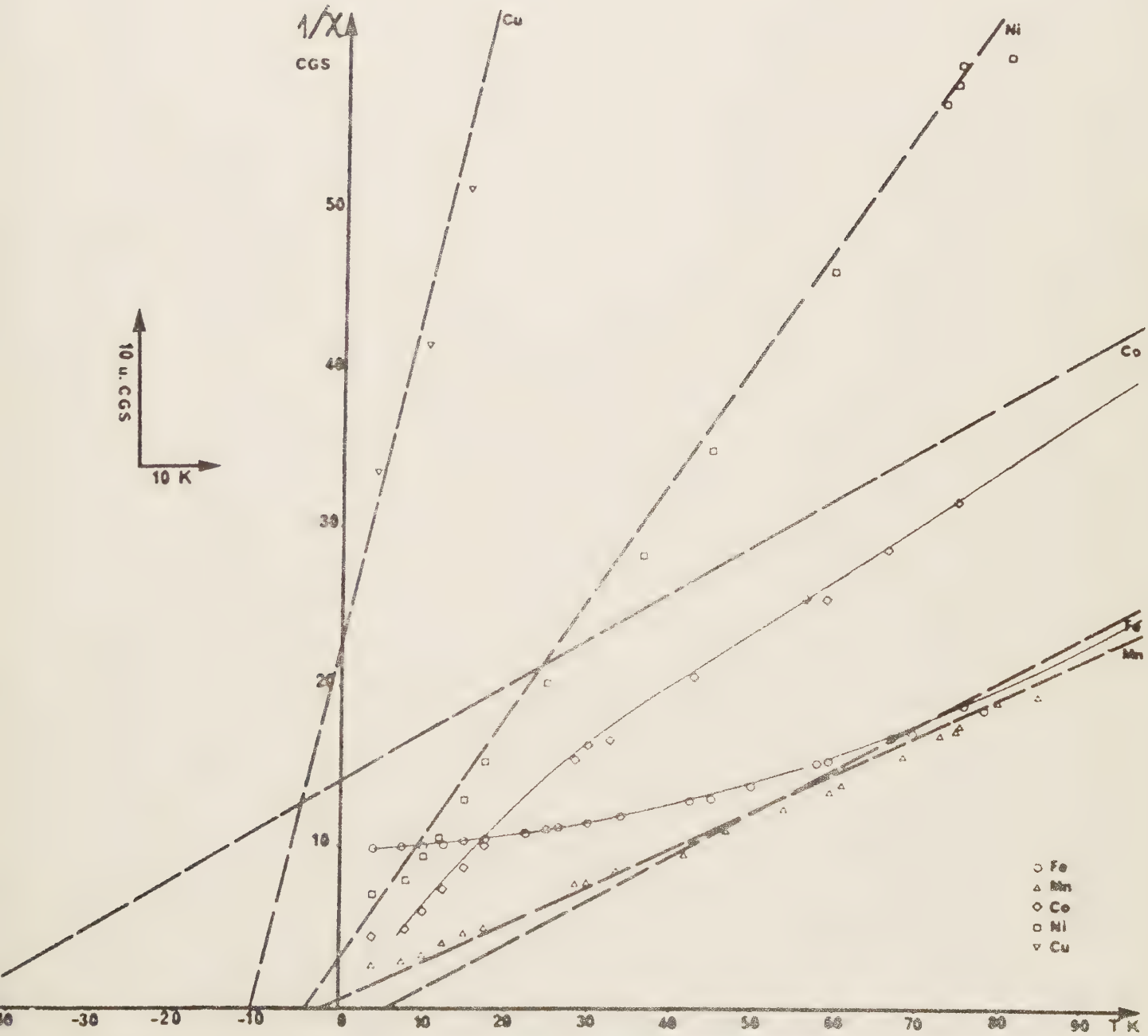


Tableau 30 - Caractéristiques magnétiques expérimentales des hydroxystannates

Composé	$MnSn(CH)_6$	$CoSn(CH)_6$	$NiSn(CH)_6$	$CuSn(CH)_6$	"$FeSn(CH)_6$"
$\chi^{300\ K}$ ($x10^{-6}$CGS/mole)	13950 (360)	9713 (285)	4380 (300)	1473 (200)	12233 (425)
Constante de Curie C	4, 22 (0, 01)	3, 38 (0, 01)	1, 33 (0, 01)	0, 46 (0,005)	3, 59 ($0, 01_5$)
Constante de Weiss θ (K)	2, 2 (0, 5)	48, 2 (0, 7)	4, 1 (0, 9)	10, 5 (1, 5)	- 6, 1 (0, 9)
Facteur d'accord	3, 3	2, 3	4, 5	6, 8	3, 5
Moment extrapolé (magnéton de Bohr)	5, 81 ($\pm$ 0,02)	5, 20 ($\pm$ 0, 02)	3, 26 ($\pm 0,01_5$)	1, 91 ($\pm$ 0,02)	5, 36 ($\pm$ 0,03)
μ_{eff}^{300K} (corrigé)(M. B.)	5, 79 ($\pm$ 0,01)	4, 82 ($\pm$ 0, 03)	3, 24 ($\pm$ 0,02)	1, 88 ($\pm$ 0,02)	5, 42 ($\pm$ 0,03)
μ_{eff}^{300K} (non corrigé) (M. B.)	5, 81 ($\pm$ 0,04)	4, 80 ($\pm$ 0, 05)	3, 29 ($\pm$ 0, 1)	1, 93 ($\pm$ 0, 2)	5, 47 ($\pm$ 0, 05)

(entre parenthèses l'écart-type ou l'erreur limite)

dans le domaine de l'azote, la droite étant alors extrapolée vers les basses températures. Enfin la figure 34 traduit la variation du moment effectif en fonction de la température, moment corrigé et non corrigé calculés à partir des susceptibilités expérimentales (voir chapitre II).

III - DISCUSSION

III.1 - La loi de Curie-Weiss dans le cas de "composés paramagnétiques dilués"

Considérons l'expression générale de la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \theta}{C}$$

avec θ = constante de Weiss

C = constante de Curie

- L'intersection de la droite $\frac{1}{\chi} = f(T)$ extrapolée avec l'axe des températures à l'abscisse $-\theta$ est toujours différente de zéro. Elle est négative pour tous les composés à l'exception du produit au fer (+ 6 K), et se situe de - 2 à - 48 K pour tous les autres composés. La loi de Curie n'est rigoureusement suivie dans aucun des cas étudiés. Le produit χT, moment effectif, ne reste pas constant dans tout le domaine de température examiné, il varie avec T, c'est bien ce que traduisent les courbes 34 pour l'ensemble des hydroxydes.

- La valeur de θ est de l'ordre de grandeur de celle de "composés magnétiquement dilués". D'après Griffith (77), elle serait dans le domaine 20 - 200 K pour des sels plus "concentrés" et inférieure à 20 K pour des sels dilués, sans que ces observations ne puissent être érigées en loi.

En l'absence d'informations supplémentaires sur la variation de la susceptibilité, la loi de Curie-Weiss pour de tels composés, ne peut traduire la présence d'interactions magnétiques comme dans des matériaux

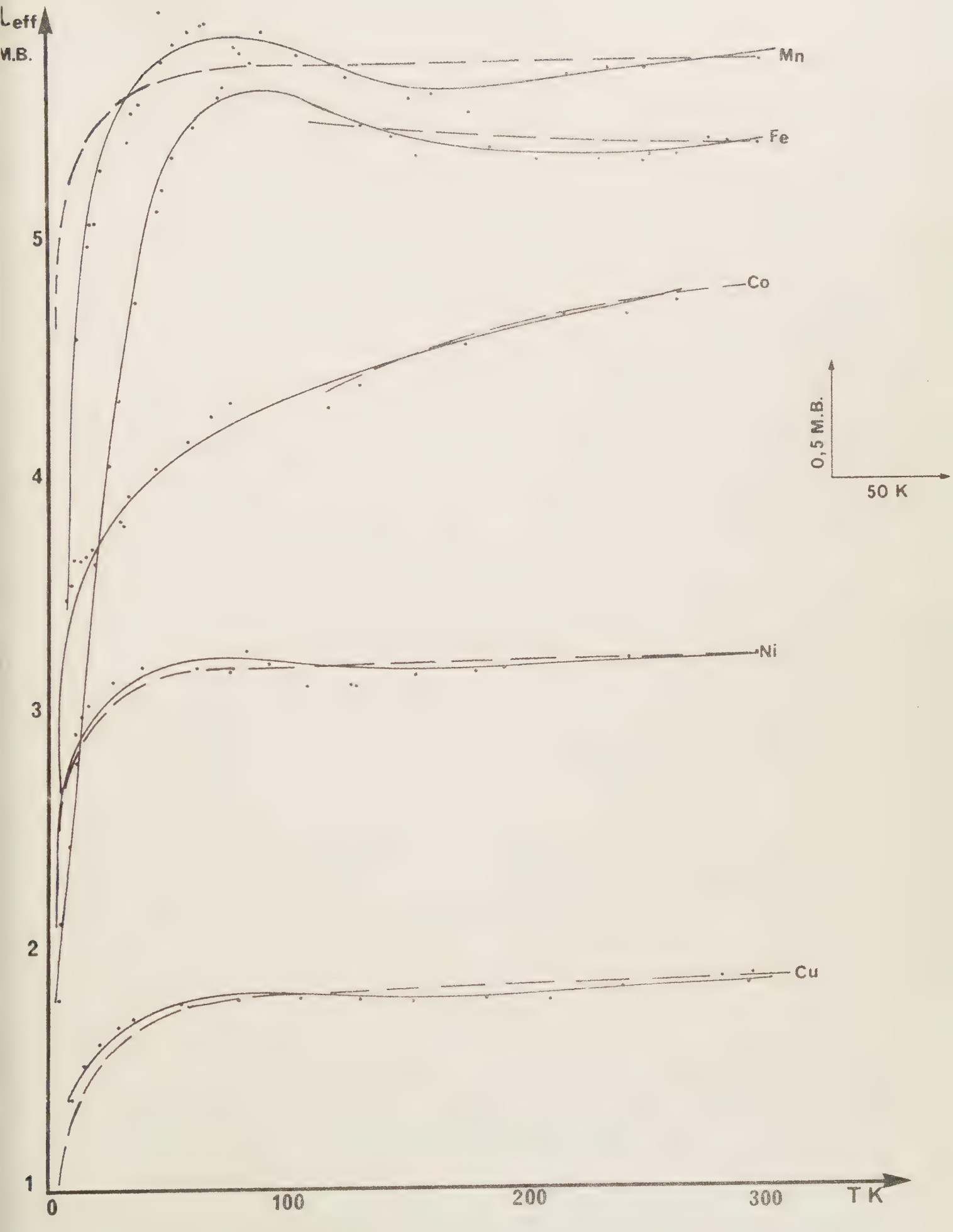


Fig 34 - Moments effectifs corrigés et non corrigés des hydroxystannates

plus "concentrés", avec θ proportionnelle à l'intégrale d'échange. Dans des composés magnétiquement dilués, la valeur non nulle de θ traduit de façon empirique le fait que le moment varie avec la température. Dans un article récent Van Vleck (78) fait le point sur les conditions d'application et la signification de la loi de Curie-Weiss, il montre que si cette loi est souvent vérifiée avec succès dans l'étude magnétique de composés dilués c'est parce qu'il est possible de trouver une constante θ telle que la variation observée pour $\frac{1}{\chi}$ soit linéaire avec une bonne approximation dans un domaine relativement restreint de température, la valeur de θ n'étant aucunement garantie par la théorie. Mais si l'on étend ce domaine vers les hautes températures par exemple, l'approximation linéaire devient mauvaise. En fait, Van Vleck montre bien qu'il faut que θ soit une fonction de la température pour qu'il puisse y avoir accord avec la théorie quantique des susceptibilités paramagnétiques.

L'application de la loi de Curie-Weiss, même dans un domaine limité de températures, traduit expérimentalement l'écart à la loi de Curie et par suite la dépendance du moment effectif de la température ; mais aucune interprétation théorique ne peut en être donnée dans le cas de composés magnétiquement dilués. Par contre, c'est la variation du moment effectif en fonction de la température qu'il faut interpréter.

III. 2 - Moments effectifs des hydroxystannates

Le moment effectif expérimental est obtenu comme il est indiqué au chapitre II, à partir de l'expression :

$$\mu_{eff.} = \frac{3\,k}{N\beta^2}\left[\chi_M^{corr.}\ T\right]^{1/2} \quad \text{M.B.}$$

Lorsqu'il existe une variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, un moment effectif corrigé peut être calculé , qui tient compte de la distribution aléatoire des erreurs expérimentales.

Les figures 34 représentent pour chaque élément la variation

du moment effectif non corrigé et du moment corrigé en fonction de la température. Cette variation ne devient vraiment sensible qu'aux très basses températures, à l'exception du composé au cobalt pour lequel la diminution de la valeur du moment est continue dans tout le domaine exploré. D'où , avec une approximation assez grossière il est vrai, on peut considérer que le moment reste constant depuis l'ambiante jusqu'aux environs de 80 K et ne commence à décroître qu'en dessous de cette température, pour les composés au manganèse , au nickel, et au cuivre.

Dans le tableau 31 sont portées les valeurs expérimentales citées dans la bibliographie (81) pour le moment effectif à l'ambiante de divers composés où la configuration de l'ion du métal de transition est celle de l'ion divalent des hydroxystannates, l'environnement octaédrique en champ cristallin fort ou faible. Dans tous les cas, la valeur du moment effectif des hydroxystannates à l'ambiante se situe à l'intérieur de l'intervalle donné pour les configurations de champ faible. Cette comparaison confirme l'interprétation possible des mesures magnétiques d'une façon semi-quantitative, à partir de l'hypothèse d'un champ cristallin faible, de symétrie réelle pseudo-octaédrique. Nous considérons la symétrie de l'environnement comme étant celle donnée par l'étude cristallographique .

IV - INTERPRETATION

IV.1 - Théorie

Si pour un ion de configuration donnée, la structure électronique à l'état fondamental, est définie, c'est-à-dire si les niveaux énergétiques les plus bas sont tous connus quant à leur position respective et à leur dégénérescence, il est possible, en utilisant l'approche quantique des susceptibilités préconisée par Van Vleck, de connaître la variation de la susceptibilité ou du moment magnétique avec la température.

Mais souvent le problème est à traiter de façon inverse. La comparaison des moments magnétiques expérimentaux et des moments calculés par la théorie de Van Vleck à partir d'une hypothèse de structure

Tableau 31 - Comparaison des moments effectifs à l'ambiante

Configuration d	Ion	Champ cristallin	Terme fondamental en symétrie octaédrique	μ_{eff} (expérimental) d'après (81) à l'ambiante	μ_{eff} (expérimental) dans les hydroxy-stannates à l'ambiante	μ_{eff} (du spin seulement) $\left[4\,S(S+1)\right]^{1/2}$
				(Magnétons de Bohr)		
d^5	Mn^{2+}	faible	$^6A_{1g}$	5, 7 à 6	5, 79	5, 92
		fort	$^2T_{2g}$	2, 6 environ		
	Fe^{3+}	faible	$^6A_{1g}$	5, 7 à 6	5, 42	5, 92
		fort	$^2T_{2g}$	2, 6 environ		
d^6	Fe^{2+}	faible	$^5T_{2g}$	5 à 5, 6		4, 90
		fort	$^1A_{1g}$	0, 35		
d^7	Co^{2+}	faible	$^4T_{1g}$	4, 3 à 5, 2	4, 82	3, 87
		fort	^2E_g	1, 7 à 1, 9		
d^8	Ni^{2+}	faible fort	$^3A_{2g}$	2, 9 à 3, 5	3, 24	2, 83
d^9	Cu^{2+}	faible fort	^2E_g	1, 8 à 2, 1	1, 88	1, 73

électronique peut conduire à la connaissance probable des niveaux énergétiques dans la géométrie étudiée : l'accord entre expérience et théorie permet alors d'atteindre les divers paramètres (champ cristallin, couplage spin-orbite, facteur de réduction orbitale ...) introduits dans le calcul.

Pour ce faire, nous rappelons très brièvement l'équation de Van Vleck, établie dans le modèle du champ cristallin. La méthode perturbationnelle fournit un schéma de structure électronique pour une configuration et une symétrie donnée. Connaissant les niveaux d'énergie dans le champ magnétique ou niveaux Zeeman, Van Vleck (79) a établi l'équation suivante, donnant la variation théorique de la susceptibilité magnétique en fonction de la température :

$$\chi = \frac{N \sum_n \left[(E_n^{(1)})^2 / kT - 2 E_n^{(2)} \right] \exp (- E_n^0 / kT)}{\sum_n \exp \left[- E_n^0 / kT \right]}$$

où N = nombre d'Avogadro

k = constante de Boltzmann

E_n^0 = énergie du niveau n non perturbé

$E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, coefficients Zeeman du 1er et du 2ème ordre pour le niveau n.

La validité de cette équation suppose :

- la possibilité de développer l'énergie du niveau n dans le champ magnétique H en série Taylorienne :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \ldots .$$

- l'absence d'interactions entre ions magnétiques,

- des températures pas trop basses pour que la température soit supérieure à la séparation énergétique des niveaux Zeeman (dans le cas contraire, il faut considérer l'équation de Van Vleck non simplifiée).

Des calculs théoriques ont été effectués pour la plupart des configurations d^n, en fonction de divers paramètres :

λ : constante de couplage spin-orbite

D_q : paramètre de champ cristallin

A : paramètre d'interaction de termes (la fonction d'onde corrigée par mélange de termes cristallins s'exprime en fonction de A avec A = 1,5 en champ faible, et 1 en champ fort)

k : facteur de réduction orbitale.

Lorsque la symétrie ponctuelle n'est pas octaédrique, les calculs de prévision de la susceptibilité magnétique doivent alors être conduits en introduisant des paramètres supplémentaires :

Cp : paramètre de champ cristallin, lorsque la distorsion reste axiale, soit trigonale, soit tétragonale.
(Le potentiel du champ cristallin admet une composante axiale telle que :

$$V = V_0 + D(x^4 + y^4 + z^4 - 3r^4/5) + C(z^2 - r^2/3)$$

avec $D = Dq/2$

V_0 = potentiel sphérique

Cp étant un multiple de C).

Δ : paramètre traduisant la séparation énergétique des composantes issues d'un même terme cubique après perturbation axiale.

δ : séparation en champ nul du multiplet fondamental par l'effet de la composante de basse symétrie du champ cristallin et du couplage spin-orbite au 2ème ordre.

Les calculs sont d'autant plus complexes que les phénomènes perturbationnels restent du même ordre de grandeur énérgétique les uns par rapport aux autres et par rapport à l'énergie thermique accessible kT . Divers

auteurs (80 à 85) ont effectué ces calculs et présentent leurs résultats par des courbes théoriques fonctions des paramètres introduits. A l'appui de ces prévisions théoriques, nous nous proposons d'interpréter nos résultats.

IV. 2 - Application du théorème de Van Vleck dans le modèle du champ cristallin aux hydroxystannates

Pour appliquer les schémas théoriques à l'étude magnétique des hydroxystannates, nous appuyons notre raisonnement sur :

- les hypothèses suivantes établies à partir de l'étude comparative du paragraphe III. 2 :

  - la validité du modèle du champ cristallin,
  - l'absence d'interactions magnétiques du fait de la dilution suffisante des ions magnétiques dans le réseau cristallin,
  - la présence de configurations de spin fort.

- la connaissance de la symétrie ponctuelle donnée par l'étude cristallographique :

Chaque ion divalent se trouve dans une position de Wyckoff de symétrie ponctuelle $\bar{3}$ ou S_6 du groupe d'espace Pn3 : l'octaèdre de coordinence est déformé par distorsion axiale suivant l'axe ternaire, les liaisons métal-ligand hydroxyde restant toutes égales.

Le composé au cuivre est une exception dans la série étudiée puisque le cuivre occupe la position $\frac{2}{m}$ (C_{2h}) du groupe d'espace $P4_2/nnm$: la symétrie axiale est détruite.

Le pseudo-octaèdre est caractérisé par les angles de liaisons $\widehat{O-M-O}$, que nous avons calculés dans l'étude cristallographique. Nous avons rassemblé dans le tableau 32 les valeurs des angles $\widehat{O-M-O}$ et celles des angles $\widehat{O-M-C_3}$ (angle des liaisons ligand-métal avec l'axe C_3) : la déformation de l'octaèdre (faible : 3° environ) se fait dans le sens d'une compression suivant l'axe ternaire.

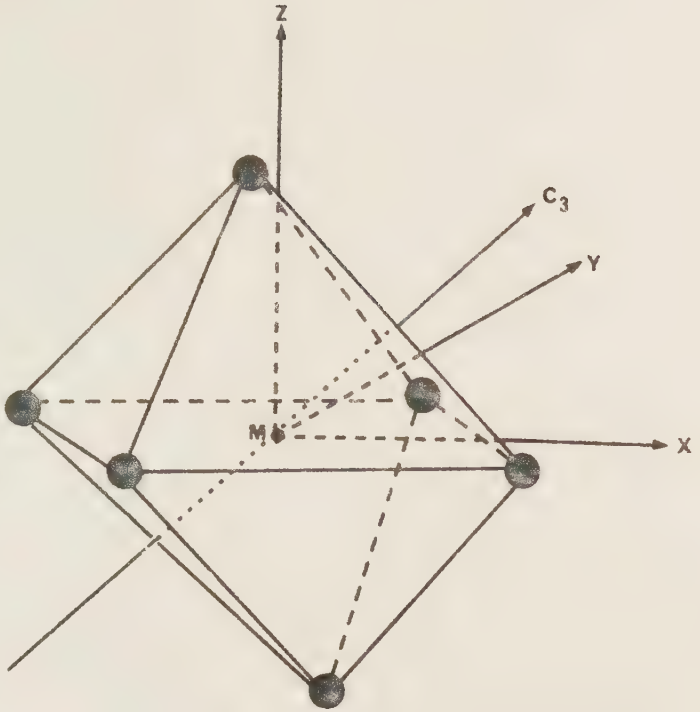


Tableau 32 - Distorsion du pseudo-octaèdre de coordinence.

	$\widehat{O\ M\ O}$	$\widehat{O\ M\ C_3}$
symétrie O_h	90°	54°73
symétrie S_6		
Ni^{2+}	94°	57°61
Co^{2+}	93°8	57°43
Mn^{2+}	93°9	57°54
Fe^{3+}	93°7	57°37
symétrie C_{2h}		
Cu^{2+}	97°4 ($\perp$ plan xy) 69°9 (plan xy)	

- la connaissance des termes fondamentaux pour les configurations d étudiées

A partir d'un classement qualitatif en énergie des orbitales d, dans la symétrie S_6, il est possible de proposer pour chaque configuration le terme fondamental. Les 5 fonctions d sous-tendent les représentations T_{2g} et E_g du groupe ponctuel octaédrique. Si la force du champ cristallin est faible, l'ordre des multiplets issus des niveaux octaédriques n'est pas modifié. La dégradation de la symétrie jusqu'à S_6 a pour effet de lever la dégénérescence du triplet orbital en un doublet et un singulet : si la déformation de l'octaèdre correspond à une compression, on démontre de façon qualitative que l'orbitale a_g (d_{z2}) quantifiée suivant l'axe ternaire, d'où le niveau A_g, est stabilisée. On en déduit l'ordre des niveaux issus d'un niveau D en symétrie S_6 et par suite l'ordre de stabilité des orbitales d (tableau 33).

Pour chaque hydroxystannate, il est possible ainsi de proposer le terme fondamental, sachant que l'octaèdre subit une déformation trigonale dans le sens $\alpha > \alpha_{oct.}$, et une déformation rhombique pour le composé au cuivre (tableau 34 , identique au tableau 21 établi d'après Goodenough (58)).

L'application des schémas théoriques en première approximation pourrait se faire sans tenir compte des phénomènes de distorsion : en effet, l'effet du champ cristallin de basse symétrie pourrait être négligé puisqu'il s'agit d'une perturbation faible par rapport au potentiel octaédrique. Cette approche pourrait aussi se justifier par le fait que les mesures magnétiques sur échantillons de poudre cristalline donnent des résultats moyennés, qui ne permettent pas d'atteindre des susceptibilités différentes suivant la direction du champ.

Dans un premier temps, nous supposerons la distorsion négligeable. Dans un deuxième temps, nous tiendrons compte de la symétrie réelle. Nous essaierons de donner une interprétation semi-quantitative des résultats de nos expériences.

Tableau 33 - Eclatement du niveau D et des orbitales d en fonction de la symétrie

(α = angle de distorsion : liaison (ligand-métal) - axe C_3)

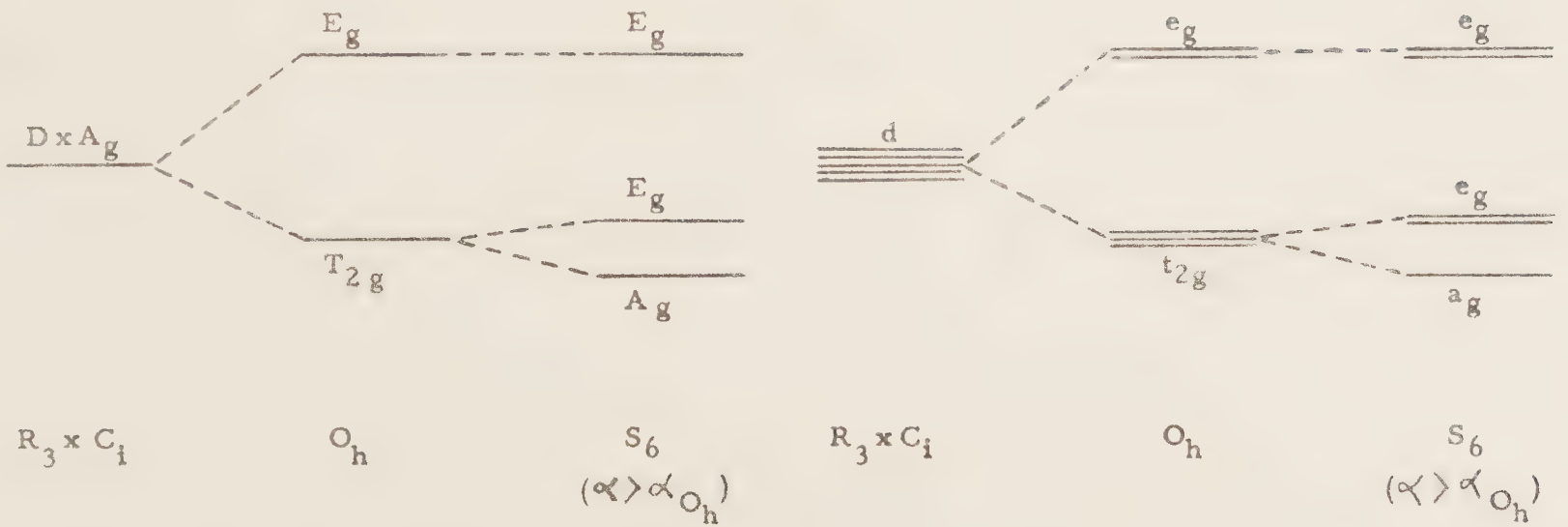


Tableau 34 - Termes fondamentaux dans les hydroxystannates d'ions des métaux de transition.

Configuration d	Ion	Terme fondamental en symétrie octaédrique	Terme fondamental en symétrie S_6
d^5	Mn^{2+} Fe^{3+}	$^6A_{1g}$	^6A_g
d^6	Fe^{2+}	$^5T_{2g}$	^5A_g
d^7	Co^{2+}	$^4T_{1g}$	^4E_g
d^8	Ni^{2+}	$^3A_{2g}$	^3A_g
d^9	Cu^{2+}	^2E_g	^2A_g (symétrie C_{2h})

1° - La distorsion axiale est négligée

a) prévision de la variation des susceptibilités et moments magnétiques en symétrie octaédrique

En symétrie idéale octaédrique, dans un terme fondamental de type A ou E, l'absence de moment orbital au moins au 1er ordre conduit à simplifier la formule de Van Vleck de telle sorte que le moment magnétique soit une constante dite "moment de spin seulement" : $g\left[S(S+1)\right]^{1/2}$ On suppose pour cela qu'il n'y a pas de termes excités à une énergie inférieure à kT au-dessus du terme fondamental. Si le moment s'écarte de cette valeur constante en symétrie octaédrique, cela ne peut être dû qu'à des phénomènes perturbationnels au 2ème ordre : effet Zeeman au 2ème ordre ou couplage spin-orbite au 2ème ordre. Dans le cas du couplage spin-orbite seul, on montre que si l'on tient compte des modifications des fonctions d'onde par mélange avec les termes excités, le moment magnétique est encore une constante donnée par l'expression :

$$\mu_{eff} = \left[1 - \alpha\lambda/10\,Dq\right]\left[4\,S\,(S+1)\right]^{1/2} \qquad \text{M.B.}$$

λ = constante de couplage spin-orbite

Dq = paramètre radial de champ cristallin, situe le 1er terme excité

α = 4 ou 2 respectivement pour un terme de type A ou E.

On suppose le facteur de délocalisation électronique k = 1.

L'effet Zeeman au 2ème ordre non nul s'exprime par l'addition d'un terme constant à la susceptibilité : $N\alpha$ ou paramagnétisme indépendant de la température.

Pour un terme triplet orbital fondamental, la présence du couplage spin-orbite à l'intérieur du multiplet fondamental implique une variation du moment avec la température : la variation du moment théorique a été calculée par divers auteurs (80, 81).

b) analyse des résultats expérimentaux

Les composés au fer, au manganèse, au nickel et au cuivre, dont les termes fondamentaux sont de type A ou E en symétrie octaédrique, devraient présenter un moment magnétique constant avec la température en supposant que le 1er terme excité, à une énergie supérieure à kT, est à l'ambiante au moins à 200 cm^{-1} au dessus du fondamental. Dans le cas contraire, s'il y a variation du moment avec la température, ce ne peut être que dû à un effet Zeeman au 2ème ordre. Nous avons vérifié par l'examen de la courbe $\chi = f(\frac{1}{T})$ que s'il y a effet Zeeman au 2ème ordre, il est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales et en tout état de cause, ne peut justifier la variation du moment avec la température ou l'écart à la loi de Curie des valeurs de susceptibilité. Sur l'ensemble du domaine de température étudié, la variation du moment avec la température ne devient nette qu'en dessous de 100 K. Au dessus de 100 K, tout se passe comme si la symétrie était idéalement octaédrique : le moment reste constant, la loi de Curie est suivie. Par contre, en dessous de 100 K, on ne peut plus rendre compte ni de la variation du moment avec la température, ni de l'écart à la loi de Curie.

A l'ambiante, on peut donc comparer la valeur expérimentale du moment magnétique des hydroxystannates à la valeur théorique prévue pour une symétrie octaédrique.

- $CuSn(OH)_6$

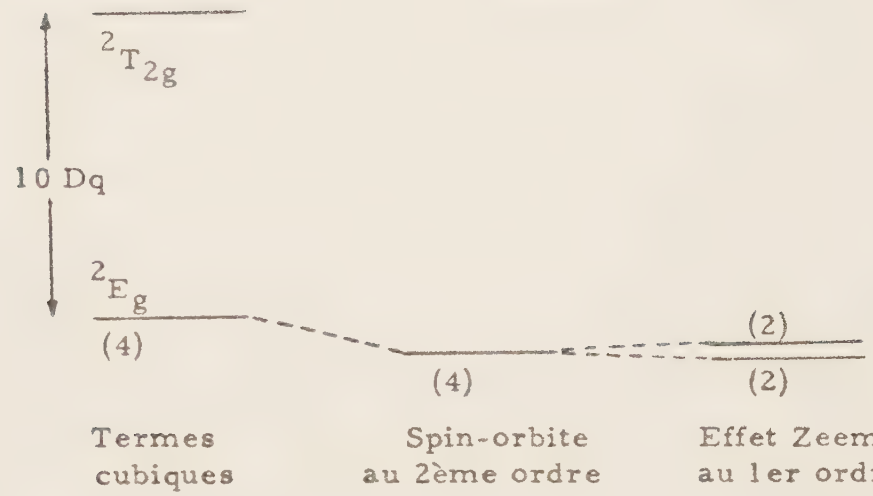
A l'ambiante, μ_{eff} = 1,88 M.B.

Le moment magnétique dû au spin seulement est de 1,73 M.B. Cet écart illustre bien le fait qu'on ne peut pas négliger les phénomènes perturbationnels au 2ème ordre en l'absence de moment orbital au 1er ordre pour le terme fondamental ^2E. Le couplage spin-orbite au 2ème ordre introduit une partie du moment orbital du terme T_{2g} excité dans le fondamental ^2E par modification des fonctions d'onde relatives à celui-ci ($^2T_{2g}$ et ^2E_g sont issues de ^2D) (tableau 35).

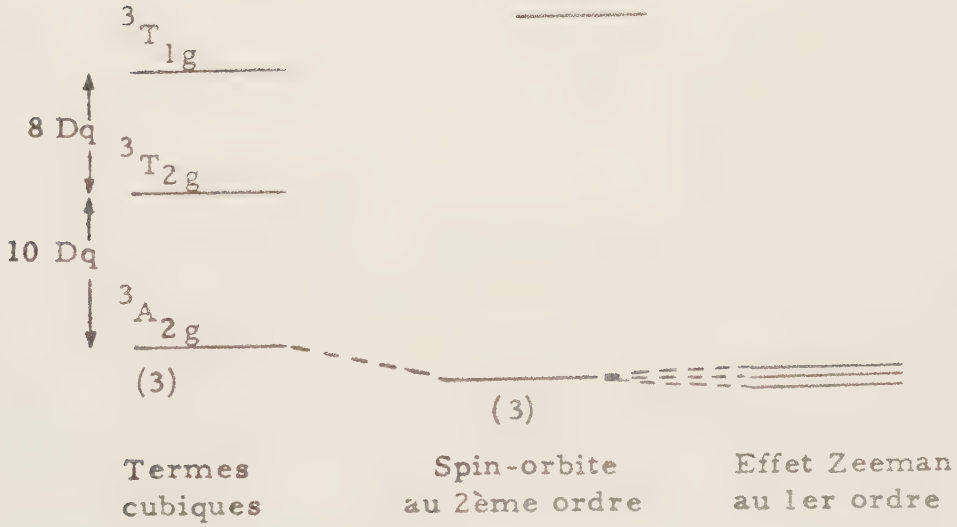
A partir de la valeur expérimentale μ_{eff} = 1,88 M.B. ,

Tableau 35 - Action du couplage spin-orbite et du champ magnétique sur le terme fondamental, en symétrie octaédrique, des ions :

a) Cu^{2+}



b) Ni^{2+}



on peut obtenir une estimation du paramètre du champ cristallin Dq.

$$Dq_{Cu(CH)_6^{4-}} = 1870 \text{ cm}^{-1}$$

($\lambda = -810 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ion libre)

Dq est de l'ordre de 1500 cm^{-1} dans le cas de l'ion $Cu(H_2O)_6^{2+}$ (86).

- $\underline{NiSn(CH)}_6$

A l'ambiante, $\mu_{eff} = 3,24$ M.B.

Le moment dû au spin seulement est de 2, 83 M.B. Là aussi l'écart entre ces deux valeurs se justifie par suite de la modification des fonctions d'onde de l'état fondamental $^3A_{2g}$ par le couplage spin-orbite au 2ème ordre avec le terme excité $^3T_{2g}$ (issu comme $^3A_{2g}$ de ^3F) (tableau 35).

Une estimation du paramètre cristallin peut être donnée

$$Dq_{Ni(CH)_6^{4-}} = 870 \text{ cm}^{-1}$$

($\lambda = -315 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ion libre)

$Dq_{Ni(H_2C)_6^{2+}}$ est de 1000 cm^{-1} d'après (86).

- $\underline{MnSn(CH)}_6$

A l'ambiante, $\mu_{eff} = 5,79$ M.B.

Le moment dû au spin seulement est de 5, 92 M.B. Cet écart est relativement faible, et en tout état de cause, ne peut se justifier aussi simplement que précédemment, puisque le fondamental $^6A_{1g}$ est issu du terme de l'ion libre ^6S pour lequel L = 0. S'il y a interaction par le couplage spin-orbite au 2ème ordre, d'après les règles de sélection, ce ne peut être qu'avec un terme $^4T_{2g}$ excité issu de ^4G ou de ^4P. D'après Griffith (77), la seule interaction possible est $^4T_{1g}(^4P) - ^6A_{1g}$. Dans ce cas, le moment magnétique est indépendant du paramètre du champ cristallin puisque le potentiel de champ cristallin octaédrique n'a aucune

influence sur un terme S ou un terme P de l'ion libre.

- $\underline{FeSnO(OH)}_5$

A l'ambiante, μ_{eff} = 5,42 M.B., valeur éloignée de la valeur du moment pour le spin seulement de 5, 92 M.B.

Toute interaction au 2ème ordre, comme nous venons de l'envisager dans le cas du composé au manganèse, ne pourrait modifier le moment magnétique dans de telles proportions. On pourrait alors envisager soit la présence de faibles interactions fer-fer, deux fers étant éloignés d'environ 6, 5 Å, soit la présence à l'état d'impuretés d'hydroxyde du fer III amorphe ; ces hypothèses permettraient aussi de justifier le fait que la susceptibilité reste constante en dessous de 50 K.

- $\underline{CoSn(OH)}_6$

La présence d'un triplet orbital comme terme fondamental et également d'un triplet orbital comme premier terme excité dans le champ octaédrique , implique une succession de niveaux énergétiques séparés les uns des autres par des énergies de l'ordre de grandeur de l'énergie de Boltzmann. De plus, la distorsion axiale lève la dégénérescence orbitale de ces deux triplets et il en résulte une augmentation du nombre des niveaux d'intérêt. D'où l'étude, même à l'ambiante, des propriétés magnétiques du cobalt divalent dans une symétrie octaédrique au lieu de la symétrie réelle trigonale, ne se justifie pas.

2° - La distorsion axiale est prise en compte

La variation du moment magnétique avec la température, dans le cas où un effet Zeeman au 2ème ordre est négligeable, ne peut s'expliquer que si la structure électronique compte plusieurs niveaux énergétiques dont l'occupation varie en fonction de la température d'expérience.

Dans le cas du composé au cobalt, il en va ainsi même si la symétrie est octaédrique, et nous observons en effet une variation importante de μ_{eff} dès la température ambiante.

Dans le cas des composés au cuivre, au nickel, au manganèse et au fer, la variation du moment avec la température ne devient nette qu'au dessous de 100 K : elle ne peut s'expliquer en symétrie octaédrique puisque un seul niveau dégénéré non perturbé Zeeman est occupé , les niveaux excités cubiques étant supposés situés à une énergie supérieure à celle de Boltzmann. C'est donc le phénomène de distorsion qui en levant la dégénéresence orbitale des termes fondamentaux et excités, permet de rendre compte des propriétés magnétiques dans tout le domaine de température. A la distorsion s'ajoute le couplage spin-orbite et ces deux perturbations souvent du même ordre de grandeur doivent être envisagées simultanément.

La distorsion est axiale angulaire pour tous les composés sauf $CuSn(OH)_6$: les distances métal-ligand restent toutes égales. Pour $CuSn(OH)_6$, la distorsion se fait en changeant les distances métal-ligand suivant la direction .

M. Gerloch (87) dans une étude approfondie des paramètres du champ de ligand a montré combien les propriétés magnétiques étaient sensibles aux valeurs de Dq, paramètre radial d'ordre 4, et plus particulièrement encore aux valeurs de Cp, paramètre radial d'ordre 2, en fonction desquels s'exprime le potentiel du champ cristallin pour une distorsion de type angulaire.

Nous utiliserons les premiers calculs théoriques effectués par Figgis et coll. (88), puis les calculs théoriques plus approfondis effectués par Gerloch (85).

a) application à $CoSn(OH)_6$

Les calculs cités ont été conduits à partir d'une base étendue aux multiplets issus du terme fondamental ^4F et du terme excité ^4P de l'ion libre. L'effet simultané de la distorsion sur les triplets orbitaux octaédriques et du couplage spin-orbite a été considéré. L'angle de déformation de l'octaèdre θ est considéré comme un paramètre. Nous le choisirons comme étant celui donné par l'étude cristallographique soit

$\alpha_{CoSn(OH)_6} = 57°43.$

L'effet de la distorsion et du couplage spin-orbite conduit au schéma de structure électronique du tableau 36 : l'octaèdre étant comprimé, nous supposons ^4E_g comme terme fondamental et nous nous limitons aux multiplets issus de ^4F. Dans ce cas, le paramètre Δ qui chiffre l'éclatement du terme $^4T_{1g}$ est négatif.

A partir des courbes donnant la variation théorique du moment magnétique en fonction de diverses variables, $\frac{kT}{\lambda}$, θ , pour différents domaines des paramètres A, paramètre d'interaction des termes cubiques $^4T_{1g}(^4F) - {}^4T_{1g}(^4P)$, $v = \frac{\Delta}{\lambda}$, k (réduction orbitale) , Cp et Dq, il est possible de trouver un jeu satisfaisant de ces paramètres pour la valeur expérimentale $\mu_{eff} = 4,82$ M.B. à l'ambiante.

$$\left[\begin{array}{l} A = 1,5 \\ v = 3 \qquad \text{d'où } \Delta = 3\lambda = -510 \text{ cm}^{-1} \\ k = 0,8 \end{array}\right.$$

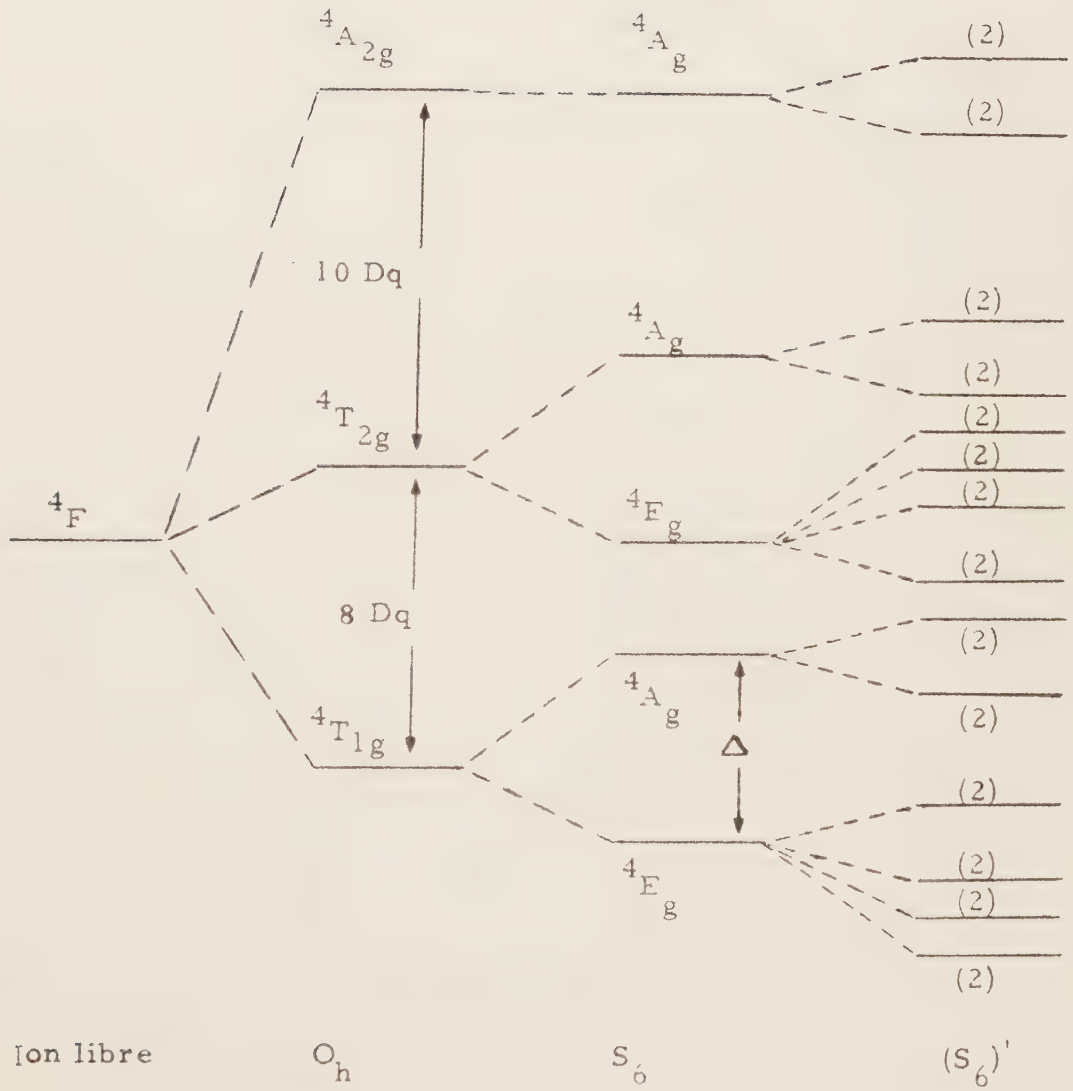
$$\left[\begin{array}{l} Dq > 1200 \text{ cm}^{-1} \qquad B < 700 \text{ cm}^{-1} \\ Cp/Dq = 10 \qquad \text{d'où } Cp > 12000 \text{ cm}^{-1} \end{array}\right.$$

M. Gerloch note qu'une augmentation de Dq ou une diminution de B ont toutes deux pour effet une diminution du moment magnétique et traduisent une augmentation de l'interaction des termes cubiques donc une diminution de A : or A = 1,5 correspond au champ faible.

Cependant, l'effet de ces deux paramètres est faible, comparé à celui du paramètre Cp : une déformation de l'octaèdre de coordinence de 2° seulement conduit à une diminution de μ de 0,8 M.B. si Cp est de l'ordre de 10.000 cm^{-1}, d'où une extrême sensibilité du moment magnétique au degré de distorsion de l'environnement.

L'ordre de grandeur trouvé pour Cp confirme la présence du doublet orbital ^4E_g comme fondamental : en effet, pour un même angle de distorsion, une faible valeur de ce paramètre peut entraîner un changement de fondamental et passage à ^4A_g comme fondamental.

Tableau 36 - Multiplets issus du terme fondamental ^4F pour l'ion Co^{2+} dans le groupe double $(S_6)'$.



(la disposition énergétique des multiplets est qualitative)

Il n'est pas possible ici d'améliorer l'accord trouvé entre valeur expérimentale et théorique car, en l'absence de monocristal , seules les variations du moment moyen peuvent être considérées. De plus, ces calculs théoriques ont été conduits dans le cadre d'un modèle cristallin de symétrie D_{3d} alors que la symétrie réelle est S_6, ce qui probablement entraînerait de légères modifications des résultats.

Dq est de 1400 cm^{-1} pour $Co(H_2O)_6^{2+}$ (88).

b) cas des autres hydroxystannates

La déformation tétragonale de la maille cristalline, ou la distorsion rhombique pour le site ponctuel du cuivre, a pour effet de lever la dégénérescence du terme fondamental ^2E_g de $CuSn(OH)_6$ et du triplet orbital $^2T_{2g}$. La distorsion axiale trigonale a pour effet de lever la dégénéréscence des triplets orbitaux excités dans le cas des composés au nickel, au manganèse et au fer. Dans tous les cas, il reste un singulet orbital comme fondamental. Le couplage spin-orbite au 2ème ordre par mélange des fonctions de différents termes excités dans le terme fondamental peut lever la dégénérescence liée au spin de celui-ci. Les termes excités peuvent aussi avoir leur dégénérescence levée par le couplage spin-orbite. Il en résulte une structure électronique dont les niveaux sont différemment peuplés en fonction de la température. En l'absence d'étude d'anisotropie magnétique, il est impossible de chiffrer la valeur du paramètre δ donnant la séparation des composantes du fondamental de Ni^{2+} par exemple en champ nul.

V - CONCLUSIONS

L'étude magnétique des hydroxystannates a permis de montrer que :

- la variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique peut être interprétée par une loi de Curie-Weiss, sans qu'il y ait présence d'interactions magnétiques ; en fait , l'approximation linéaire ainsi

introduite est empirique et ne présume en rien de la variation du moment magnétique effectif avec la température, car la constante de Weiss dépend de la température , sa valeur est d'autant plus grande que le moment varie plus fortement avec la température.

- les moments magnétiques expérimentaux ont été obtenus comme valeurs moyennées dans le domaine linéaire de variation de l'inverse de la susceptibilité : la comparaison de ces résultats avec ceux habituellement cités dans la bibliographie pour des ions de métaux de transition de même configuration confirme la présence de configurations de spin fort.

- à l'appui du théorème de Van Vleck des susceptibilités paramagnétiques dans le modèle du champ cristallin, une interprétation qualitative de la variation des moments magnétiques a été donnée pour tout le domaine de température étudiée : au-dessus de 100 K, on peut considérer la symétrie de l'environnement comme parfaitement octaédrique ; par contre en-dessous de 100 K, la diminution brusque du moment magnétique ne peut pas être expliquée si on ne tient pas compte de la déformation trigonale ou tétragonale. Nous avons souligné la sensibilité du moment magnétique au phénomène de distorsion par suite de la variation d'occupation des niveaux énergétiques d'intérêt en fonction de la température : en effet à basse température, seules les composantes les plus basses issues du multiplet fondamental après les perturbations simultanées dues à la distorsion et au couplage spin-orbite , sont peuplées alors qu'à l'ambiante l'ensemble de ces composantes est peuplé, la symétrie peut être considérée comme pseudo-octaédrique.

- à l'aide de calculs théoriques effectués en fonction de divers paramètres de champ de ligand, une estimation des paramètres Dq pour $NiSn(OH)_6$ et $CuSn(OH)_6$, Dq et Cp pour $CoSn(OH)_6$ a été donnée : ces valeurs pour $M(OH)_6^{4-}$ sont à rapprocher de celles de $M(H_2O)_6^{2+}$.

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons, en premier lieu, porté nos efforts sur la mise au point d'une méthode de préparation par "précipitation contrôlée" à partir d'une phase homogène en milieu aqueux. Le but que nous nous étions fixé était de coprécipiter l'étain IV et un ion métallique divalent à l'état d'oxydes plus ou moins hydratés : en réalité, nous avons observé, dans des conditions bien définies, la précipitation d'une phase mixte contenant étain et divalent. L'avantage d'une telle méthode réside dans le fait que les réactions parasites de précipitation sont empêchées du fait de la complexation. A partir du milieu homogène aqueux, seule la phase mixte se forme. En agissant sur divers facteurs, concentration en complexant, température, pH, temps, il est possible de contrôler les vitesses de réaction et par suite, d'agir sur le développement des cristallites. Nous pouvons ainsi obtenir pour un même composé divers états d'organisation depuis l'état amorphe jusqu'à la cristallisation de particules de 1000 Å environ.

Nous avons conduit l'étude structurale et magnétique de dix composés de l'étain IV dont cinq sont inédits : parmi ces dix composés, huit hydroxydes doubles, un oxyhydroxyde double, un oxyde double hydraté.

L'étude structurale a permis de montrer que sept hydroxystannates $M^{II}Sn(OH)_6$ (M^{II} = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Cd) sont isostructuraux ; ce sont des surstructures de l'oxyde type ReO_3 avec en particulier $CdSn(OH)_6$ qui complète la série des hydroxydes doubles isoélectroniques $M^{II}B^{IV}(OH)_6$. Des examens radiocristallographiques approfondis ont conduit aux conclusions suivantes :

- le réseau cationique n'est pas totalement ordonné si $R_{M^{2+}} < 0,75$ Å.

- quelque soit le partenaire de l'étain IV dans l'hydroxyde, l'angle des liaisons que forme le métal au centre du pseudo-octaèdre de coordinence avec les oxygènes des groupements OH^- reste voisin de 94°, l'angle des chaînes d'octaèdres dans les trois directions de l'espace est de l'ordre de 137°, la distance O-O la plus courte (oxygène des groupements OH^-) entre octaèdres est de 2, 80 Å (sauf pour $MgSn(OH)_6$ et $CaSn(OH)_6$). Il semble que ces trois grandeurs suffisent à définir le réseau cristallin qui peut se décrire comme un assemblage d'octaèdres $Sn(OH)_6^{2-}$; les ions divalents s'ordonnent sur les sites octaèdriques disponibles entre les octaèdres $Sn(OH)_6^{2-}$; la cohésion de l'édifice est renforcée par la présence de liaisons hydrogène entre octaèdres.

- la discontinuité observée dans la courbe de variation des distances interatomiques (à l'exception de celles O(OH) - O(OH) entre octaèdres) en fonction du paramètre cristallin ou du rayon du divalent s'explique par l'énergie de stabilisation due au champ cristallin pour les ions Ni^{2+} et Co^{2+}.

Nous avons ensuite essayé de localiser l'eau excédentaire que les analyses thermiques ont mise en évidence. L'étude de cette eau non stoechiométrique a été conduite en liaison avec la détermination de la taille des cristallites par microscopie électronique ou par mesure de la largeur des raies de diffraction X à mi-hauteur, avec la variation du paramètre de maille cristalline et des intensités des raies de diffraction X. Nous pensons que l'eau excédentaire est retenue dans le solide, en quelque sorte "encagée", incluse dans les interstices laissés libres de la maille cristalline, sans toutefois faire partie de la structure : cette conclusion s'accorde avec le fait que la teneur en eau n'est pas fixe,que le paramètre peut varier,que le facteur d'agitation thermique relatif aux sites susceptibles d'être occupés par l'eau est élevé. Il ne s'agit donc pas d'un hydrate défini d'hydroxystannate.

Parmi les hydroxystannates étudiés, ceux de fer, de cuivre, de plomb , présentent des particularités :

- l'hydroxystannate ferreux fraîchement précipité évolue rapidement en oxyhydroxyde double d'étain IV et de fer III $FeSnO(OH)_5$, sans qu'il y ait modification de type structural : c'est à notre connaissance le seul oxyhydroxyde isotype des hydroxydes $AB(OH)_6$.

-l'hydroxystannate de Cu II présente une déformation tétragonale de la maille cristalline par suite de l'effet Jahn-Teller coopératif : nous avons montré comment la distorsion rhombique de l'environnement du cuivre préserve au maximum la symétrie macroscopique des hydroxystannates alors que le champ cristallin lève la dégénérescence de l'état fondamental.

- le plomb divalent associé à l'étain IV précipite sous forme d'un oxyde double hydraté : il est probable que la déshydratation d'un hydroxystannate de plomb se fait instantanément dans le milieu même et donne naissance à la phase $Pb_2Sn_2O_6$, x H_2O ; l'étude cristallographique permet de conclure à l'existence d'une structure pyrochlore sous sa forme déficitaire.

L'étude magnétique a été réalisée de 4 à 300 K. Nous avons interprété les propriétés magnétiques des hydroxystannates d'ions des métaux de transition (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) :

1 - l'analyse de la variation de la susceptibilité paramagnétique molaire en fonction de la température montre qu'une loi de type Curie-Weiss est vérifiée dans un large domaine de température. Mais il n'en reste pas moins vrai que le produit χT varie et que l'obéissance à cette loi ne suffit pas, à elle seule, pour conclure à l'existence d'interactions entre proches voisins.

2 - la comparaison du moment magnétique efficace au moment théorique déduit du théorème de Van Vleck dans le modèle du champ cristallin souligne l'importance de la distorsion de l'environnement des ions magnétiques. L'effet de la distorsion , aussi faible soit-elle , ne peut être ignoré si l'on tente d'expliquer la variation du moment dans toute l'étendue du domaine de température exploré. Les perturbations, souvent

du même ordre de grandeur, du couplage spin-orbite et de la composante de basse symétrie du champ cristallin lèvent en partie la dégénérescence qu'aurait le terme fondamental de l'ion du métal de transition si l'environnement était parfaitement octaédrique ; il en résulte qu'à basse température, seules les composantes les plus basses issues du multiplet fondamental sont peuplées. A l'appui de calculs théoriques, une estimation des paramètres de champ cristallin Dq et Cp a été donnée pour les hydroxystannates de cuivre, nickel et cobalt.

Les hydroxystannates se décomposent facilement quand la température augmente : des traitements thermiques appropriés conduisent à des oxydes doubles métastables tels que $CdSnO_3$, spinelle lacunaire, $CdSnO_3$ et $MgSnO_3$ de type ilménite , décrits par ailleurs (89, 90).

Au terme de cet exposé, nous devons tenter de répondre à la question de savoir si la méthode de synthèse mise au point est facile à étendre à d'autres systèmes chimiques : nous l'avons étendue

1 - à la synthèse d'hydroxyplombates, inconnus d'ailleurs, isotypes des hydroxystannates qui par évolution thermique donnent des oxydes comme $CdPbO_3$ ou $CaPbO_3$ de type ilménite ou C Ln_2O_3 ou fluorine déficitaire, faisant l'objet d'autres travaux (16).

2 - à la préparation d'hydroxydes mixtes contenant de l'indium III ou du chrome III et un divalent : des phases ont été isolées, certaines identifiées qui sont soit de type grenat, soit surstructures de CdI_2.

Il faut dire que dans tous les exemples que nous venons de citer l'un des partenaires du composé mixte est soluble dans le milieu basique, qu'il existe donc sûrement sous forme anionique : les ions OH^- jouent alors un rôle identique à celui que nous faisons jouer au complexant pour l'autre partenaire. C'est pourquoi la synthèse d'hydroxytitanates par exemple a été un échec : nous n'avons pas réussi à mettre le titane IV en solution , à un pH basique.

Cette méthode ouvre d'autres perspectives : la possibilité de contrôle de l'état de cristallisation peut conduire à l'étude de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la dimension des cristallites ; il est bien connu que la susceptibilité varie avec la taille des particules, que des phénomènes superparamagnétiques ont été mis en évidence dans les hydroxydes de fer III où les cristallites atteignent 20-30 Å (91).

A N N E X E S

Tableau A_1 - Coordonnées atomiques et facteurs de température de $ZnSn(OH)_6$

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B	σ_B
Sn	0, 5		0, 5		0, 5		0, 72	0, 05
Zn	0		0		0		0, 90	0, 11
O	- 0, 07	0, 002	0, 069	0, 002	0, 256$_5$	0, 003	1, 72	0, 33
R	0, 035							
formule cristallographique	$[Zn][Sn][OH]_6$							

Tableau A_2 - Comparaison des facteurs de structure obs. et calc. de $ZnSn(OH)_6$

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
111	74	79, 8	600	116, 9	116, 7
200	266, 9	285, 1	442	166, 1	164, 3
211	11	9, 7	620	160, 1	155, 7
220	205, 2	206, 8	260	160, 1	156
310	46, 3	44, 4	533	55, 8	51, 3
130	80, 2	81, 5	622	174, 9	165, 8
311	67, 9	64, 5	444	153	149
222	189, 7	183, 8	711	39	44, 6
321	21, 6	18, 3	551	44, 4	45, 8
312	46, 3	49, 4	640	127, 1	134, 3
400	253	243, 3	460	127, 1	134, 2
331	58, 6	60, 4	642	129, 3	128, 5
420	234, 5	229, 5	624	129, 3	128
240	234, 5	230, 3	731	46, 3	46, 3
422	222, 1	214, 4	713	46, 3	46, 3
511	63, 2	59, 9	553	45, 2	44, 9
333	54	56, 9	820	127, 6	131, 1
440	172	170, 9	280	127, 6	131, 1
530	56, 6	51, 9	644	114, 8	124
350	20, 1	19, 6	822	134, 4	134, 2
433	17	18, 6	660	130, 5	141
531	57, 1	55, 4	662	111, 4	116
513	57, 1	55, 4			

Tableau A_3 - Coordonnées atomiques et facteurs de température de $MnSn(OH)_6$

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B	σ_B
Sn	0, 5		0, 5		0, 5		1, 02	0, 06
Mn	0		0		0		1, 1	0, 15
O	- 0, 073	0, 003	$0, 072_6$	0, 003	$0, 262_5$	0, 004	1, 1	0, 39
R	0, 048							
formule cristallographique	$[Mn][Sn][OH]_6$							

Tableau A_4 - Comparaison des facteurs de structure obs. et calc. de $MnSn(OH)_6$

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
111	95, 6	101, 2	622	150	155
200	258, 9	267, 1	444	121, 8	137, 6
220	189	192	711	36, 5	43, 8
310	46, 4	46, 1	551	40, 4	46, 1
130	85, 1	87	640	120, 3	121, 8
311	71, 3	73, 1	460	120, 3	121, 7
222	175, 3	171, 8	642	123, 1	113, 7
321	17, 2	17, 3	624	123, 1	113, 2
312	44	51, 7	731	59, 7	51
400	236, 3	221, 9	137	59, 7	51
331	65, 7	70, 6	553	54, 8	46, 6
420	220	215, 1	820	116, 9	119, 7
240	220	216, 2	280	116, 9	119, 5
422	206, 4	201, 7	644	109, 3	114, 2
511	76, 7	72, 9	822	131, 9	121, 4
333	66, 8	66, 4	660	139, 4	135, 6
440	138, 8	153, 1	662	94, 7	103
531	63, 2	66	840	96, 7	88, 4
513	63, 2	66, 2	480	96, 7	89
600	93, 4	95, 2	842	80, 6	85, 3
442	141	147	824	80, 6	85, 3
620	150, 2	143, 4	664	87, 2	95, 2
260	150, 2	143, 7			

Tableau A_5 - Coordonnées atomiques et facteurs de température de $CdSn(OH)_6$

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B	σ_B
Sn	0, 5		0, 5		0, 5		1, 9	0, 06
Cd	0		0		0		1, 9	0, 06
O	- 0, 075	0, 003	$0, 074_4$	0, 003	$0, 262_4$	0, 006	3, 4	0, 4
R				0, 029				
formule cristallographique				$[Cd][Sn][OH]_6$				

Tableau A_6 - Comparaison des facteurs de structure obs. et calc. de $CdSn(OH)_6$

h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c
200	342, 9	345, 3	642	139, 8	134, 3
220	268	267	624	139, 8	133, 9
310	44	42, 8	800	127	119, 9
130	80, 3	81, 8	820	129, 7	125, 8
222	242, 5	242, 5	280	129, 7	125, 6
321	15, 4	14, 3	644	123, 6	123, 4
312	40, 2	46, 1	822	120, 5	122, 3
400	276, 1	273, 7	660	125, 5	131, 2
420	258, 3	262, 4	662	106, 9	109, 4
240	258, 3	263, 6	840	102, 3	99, 3
422	244, 4	243, 7	480	102, 3	99, 7
440	184, 6	190, 2	842	96, 9	94, 7
600	133, 6	142, 1	824	96, 9	94, 7
442	178, 4	180	664	97, 3	96, 2
620	174, 1	173, 6	844	86, 9	88, 7
260	174, 1	173, 8	1000	65, 3	80
622	178, 8	175, 9	860	80, 3	85, 6
444	164, 9	159, 6	680	80, 3	85, 6
640	148, 6	144, 5	1020	71	78
460	148, 6	144, 3	2100	71	77, 6
			862	68, 7	76, 5
			826	68, 7	76, 4

Tableau A_7 - Coordonnées atomiques et facteurs de température de $CaSn(OH)_6$

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B	σ_B
Sn	0, 5		0, 5		0, 5		1, 43	0, 05
Ca	0		0		0		1, 53	0, 17
O	- 0, 07	0, 003	0, 07	0, 003	0, 265	0, 003	1, 8	0, 38
R	0, 064							
formule cristallographique	$[Ca]\,[Sn]\,[OH]_6$							

Tableau A_8 - Comparaison des facteurs de structure obs. et calc. de $CaSn(OH)_6$

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
111	150, 5	130	711	48, 4	48, 1
200	282, 2	255	551	52, 7	51, 4
211	20, 3	11	640	113	107, 1
220	199, 4	176, 7	460	113	107, 1
310	52, 7	45, 3	642	98, 7	101, 2
130	96, 8	84, 1	624	98, 7	101, 2
311	91, 1	86, 4	731	58, 6	54, 5
222	174, 6	153, 9	713	58, 6	54, 5
321	20, 2	18, 8	553	54	50, 3
312	52	51, 2	820	95, 1	104, 7
400	220, 7	209, 8	280	95, 1	104, 7
331	75, 5	81, 6	644	88, 5	98, 9
420	202, 5	198, 5	822	101, 1	107, 5
240	202, 5	198, 5	660	107	115, 9
422	188, 2	183, 7	751	50	44, 8
511	79, 9	84, 5	715	50	44, 8
333	70, 9	76	555	56	49, 9
440	127, 2	140, 7	662	96, 1	90, 3
530	60	52, 6	840	71, 6	77, 1
350	20, 9	18, 6	480	71, 6	77, 1
433	20, 5	18, 9	911	39, 4	46, 2
531	73, 9	75, 2	753	33, 8	40
513	73, 9	75, 2	735	33, 8	40
600	81, 8	86, 2	842	76, 5	74, 5
442	130, 6	134, 2	824	76, 5	74, 5
620	124, 6	128, 2	664	96, 4	82, 6
260	124, 6	128, 2	844	79, 2	76
533	64, 9	65, 7	1020	74, 6	66, 5
622	127, 2	139	2100	74, 6	66, 5
444	135, 6	121, 6	862	70, 9	63, 3
			826	70, 9	63, 3

Tableau A_9 - Coordonnées atomiques et facteurs de température de $NiSn(OH)_6$

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	τ	σ_τ	B	σ_B
site 4 c Sn	0,5		0,5		0,5		0,160	0,001	0,58	0,06
site 4 c Ni	0,5		0,5		0,5		0,006			
site 4 b Ni	0		0		0		0,158	0,003	0,74	0,16
site 4 b Sn	0		0		0		0,006			
O	-0,069	$0,002_5$	0,069	$0,002_5$	$0,242_5$	$0,003_5$	1		0,66	0,33
R							0,038			
formule cristallographique	$[Ni_{0,96}\ Sn_{0,04}]$		$[Sn_{0,96}\ Ni_{0,04}]$		$[OH]_6$					

Tableau A_{10} - Comparaison des facteurs de structure obs. et calc. de $NiSn(OH)_6$

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
111	77	74,9	622	157,2	159,7
200	258,5	272,4	444	155,7	141,2
220	187,4	112,4	711	67,4	61,5
310	45,2	45,9	551	62,2	59,5
130	77,5	84,3	640	120	124,8
311	73,4	79,4	460	120	124,9
222	172,5	168,2	642	127	119,3
400	243,9	233,3	624	127	119,5
331	71	71,8	731	54,4	53
420	224	220,3	713	54,4	53
240	224	219,9	553	55,3	55,2
422	212,8	204,9	820	127,4	128,5
511	61,8	62,1	280	127,4	128,5
333	70,6	66,4	644	113,6	119
440	159,6	160,5	822	140,7	132,7
531	57,8	59,6	660	136,6	143,6
513	57,8	59,4	662	107	112,1
600	98,5	99,5	842	86,5	90,8
442	144,2	154,5	824	86,5	90,8
620	149,4	146	664	94,5	103,4
260	149,4	145,9			

Tableau A_{11} - Coordonnées atomiques et facteurs de température de $CoSn(OH)_6$

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	τ	σ_τ	B	σ_B
site 4 c Sn	0,5		0,5		0,5		0,155	0,002	1,05	0,08
site 4 c Co	0,5		0,5		0,5		$0,011_6$			
site 4 b Co	0		0		0		0,155	0,002	0,9	0,18
site 4 b Sn	0		0		0		$0,011_6$			
O	$-0,068_5$	0,003	0,069	0,003	0,247	0,005	1		1,84	0,49
R						0, 044				
formule cristallographique	$[Co_{0,93}\ Sn_{0,07}]$		$[Sn_{0,93}\ Co_{0,07}]$		$[OH]_6$					

Tableau A_{12} - Comparaison des facteurs de structure obs. et calc. de $CoSn(OH)_6$

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
111	66, 1	73, 3	600	106, 2	101, 4
200	259, 5	270, 4	442	155, 2	148, 3
220	196, 3	191, 5	620	136, 9	139, 8
310	44,	44, 1	260	136, 9	139, 7
130	75, 4	80, 9	622	150, 8	149, 5
311	58, 8	68, 4	640	116, 3	118, 9
222	168, 3	168	460	116, 3	118, 9
400	219, 2	227, 6	642	102, 2	113, 2
331	60, 9	61, 3	624	102, 2	113, 3
420	224	213, 7	731	42	40
240	224	213, 4	713	42	40
422	207, 4	197, 8	553	41, 3	40, 5
511	51, 7	54, 4	820	115, 7	116, 3
333	45, 3	55, 4	280	115, 7	116, 4
440	169, 3	154, 9	644	103, 5	109, 3
531	53, 6	50	822	124, 2	117, 6
513	53, 6	50	660	120, 5	125, 8

Tableau A_{13} - Coordonnées atomiques et facteurs de température de $MgSn(OH)_6$

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	τ	σ_τ	B	σ_B
site 4 c Sn	0,5		0,5		0,5		$0{,}143_6$	$0{,}001_5$	0,75	0,06
site 4 c Mg	0,5		0,5		0,5		0,023			
site 4 b Mg	0		0		0		$0{,}143_6$		1,28	0,06
site 4 b Sn	0		0		0		0,023	$0{,}001_5$		
O	- 0,067	$0{,}002_5$	0,067	$0{,}002_5$	0,257	0,004	1		0,96	0,33
R							0,049			
formule cristallographique	$\left[Mg_{0,86}Sn_{0,14}\right]$		$\left[Sn_{0,86}Mg_{0,14}\right]$		$\left[OH\right]_6$					

Tableau A_{14} - Comparaison des facteurs de structure obs. et calc. de $MgSn(OH)_6$

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
111	84,7	105,1	622	130,8	132,6
200	214,2	229	444	109,3	115,8
220	155,5	149,1	711	56,8	52,2
310	42,5	45,4	551	61,1	54,5
130	73	81,8	640	97,3	100,7
311	76,3	83,3	460	97,3	100,6
222	131,8	125,2	642	105,8	97,8
321	20,4	20,7	624	105,8	97,6
312	43,2	51,6	731	51,3	54,6
400	206,6	200,5	713	51,3	54,6
331	70,4	76,4	553	50,5	52,8
420	194,5	184,9	820	113,7	107,1
240	194,5	185,2	280	113,7	107,1
422	179	170,3	644	99,8	96,9
511	74,1	75,7	822	122,4	112,6
333	67,5	70,9	660	118,4	119,1
440	133	133,8	662	92,2	92,9
531	77,2	68,9	840	77,9	74,3
513	77,2	68,9	480	77,9	74,5
600	77,9	75,6	842	71,7	73,6
442	124,6	128,6	824	71,7	73,6
620	123	118,3	664	82,5	85
260	123	118,5			

Tableau A15 - Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes de l'hydroxystannate ferrique.

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B	σ_B
Sn	0, 5		0, 5		0, 5		0, 95	0, 06
Fe	0		0		0		1, 1	0, 15
O	-0, 068	0, 003	0, 068	0, 003	0, 251	0, 005	0, 84	0, 37
R				0, 042				

Tableau A16 - Comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour l'hydroxystannate ferrique.

h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c
111	72, 8	90, 3	620	140, 9	137
200	259	270	260	140, 9	137, 2
220	182, 3	188	622	143, 8	149, 8
310	43, 9	45, 2	444	133, 1	132, 1
130	80, 5	82	640	116, 9	116
311	75, 5	79, 6	460	116, 9	115, 8
222	162, 3	161, 9	642	111, 2	111, 3
321	17, 7	19, 9	624	111, 2	111, 3
312	45, 6	51	731	45	48, 6
400	240, 1	229, 9	713	45	48, 6
331	72, 3	72	553	41, 2	48, 6
420	218, 9	213, 1	820	116, 7	118, 9
240	218, 9	213, 5	280	116, 7	118, 9
422	206, 1	197, 1	644	109, 3	108, 8
511	64, 6	66	822	123, 8	123, 1
333	56, 4	65, 6	660	130, 6	131, 6
440	158, 1	154, 4	662	104, 9	103, 1
531	80, 7	60, 6	840	87	83, 6
513	80, 7	60, 6	480	87	83, 8
600	97, 3	94, 6	842	72, 1	82
442	145, 1	147, 7	824	72, 1	82
			664	85, 8	93, 5

Tableau A_{17} - Coordonnées atomiques et facteurs de température de $CuSn(OH)_6$

Atome	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B	σ_B
Sn	0, 5		0, 5		0, 5		1, 15	0, 05
Cu	0		0		0		1, 2	0, 1
O	0, 063	0,002	0, 243	0,003	- 0, 077	0, 002	1, 87	0, 35
O'	- 0, 075	0,004	0, 075		0, 264	0, 004	1, 08	0, 44
R					0, 04			
formule cristallographique					[Cu] [Sn] $[OH]_6$			

Tableau A_{18} - Comparaison des facteurs de structure obs. et calc. de $CuSn(OH)_6$

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
111	78, 5	79, 9	602	149, 5	146, 2
002	257, 4	270, 2	226	170, 8	161, 1
200	270, 9	277, 4	335	52, 4	49, 8
022	201, 4	203, 9	620	144, 2	133, 6
220	199, 6	189, 2	622	137, 9	146, 8
122	8, 2	8	107	4, 8	4, 1
103	53, 5	49, 3	444	132, 9	133, 9
221	7, 5	7, 5	505	8, 6	9, 9
301	85, 3	85	345	5	3, 7
113	61, 9	61, 7	406	110, 8	120, 9
310	4, 5	3, 5	155	40	44, 4
311	77, 9	74, 9	534	10	10, 6
222	183, 5	177, 8	701	5, 3	5, 6
213	39, 3	52	710	2, 7	0, 7
321	17, 1	18, 4	550	17, 5	15, 8
004	230, 1	224, 2	604	117, 3	119,8
400	243, 9	229, 1	711	47, 1	48
313	63, 7	63, 6	551	48, 3	48, 5
204	222, 9	222, 2	624	113, 9	111, 6
331	70, 1	66, 1	642	119, 1	108, 5
402	224, 8	221, 2	355	48, 5	44, 4
420	193, 1	208, 9	008	115, 2	109, 9
224	203, 7	210, 7	208	114, 8	119, 4
422	200	198, 5	446	106, 8	106, 2
115	72, 6	70, 9	800	94, 4	95, 4
501	15, 4	17, 7	228	120, 5	119, 8
333	54, 4	58, 7	733	37, 7	41, 3
510	22, 5	22, 5	644	101, 2	109, 7
511	54, 7	53, 1	802	104, 5	111, 4
404	154, 8	151, 2	066	123, 8	127, 8
315	57, 2	54, 8	820	107, 5	111, 5
440	164, 6	161, 9	822	116	111, 5
334	8, 6	7	266	103. 3	102, 7
513	56, 8	57	715	33, 2	32, 7
530	12, 7	14, 9	555	40, 6	40, 4
424	149, 5	147, 4	109	9, 4	8, 8
442	144, 4	150, 2	660	128, 5	120, 2
206	145, 7	147, 4	408	88, 5	88
600	93, 8	101, 2	842	74, 7	79, 3
			466	86, 1	88, 7

Tableau A_{19} - Susceptibilités et moments magnétiques de $MnSn(OH)_6$.

T (K)	χ ($\times 10^{-6}$ C.G.S.)	$1/\chi$ (C.G.S.)	μ_{eff} (M.B.)	$\mu_{eff.}^{corrigé}$ (M.B.)
4	381110	2, 6	3, 49	4, 66
7, 5	352060	2, 8	4, 59	5, 10
10	310190	3, 2	4, 98	5, 25
12, 5	247830	4	4, 98	5, 35
15	214510	4, 7	5, 07	5, 42
17, 5	200840	5	5, 30	5, 47
28, 5	129080	7, 7	5, 42	5, 59
30	128220	7, 8	5, 55	5, 60
33, 5	116260	8, 6	5, 58	5, 62
42	106010	9, 4	5, 97	5, 66
43	96614	10, 3	5, 76	5, 66
47	90633	11	5, 84	5, 67
54	80381	12, 4	5, 89	5, 69
59, 5	73547	13, 6	5, 92	5, 70
61	71839	13, 9	5, 92	5, 70
68, 5	63295	15, 8	5, 89	5, 72
73	58169	17, 2	5, 83	5, 72
75	57315	17, 4	5, 86	5, 72
75, 5	55606	18	5, 79	5, 72
80	51929	19, 3	5, 76	5, 73
85	51133	19, 6	5, 89	5, 73
99	42377	23, 6	5, 79	5, 74
120	33962	29, 4	5, 71	5, 75
146	27139	36, 8	5, 63	5, 76
156	25547	39, 1	5, 65	5, 77
172	23387	42, 8	5, 67	5, 77
193	20999	47, 6	5, 69	5, 77
213	19293	51, 8	5, 73	5, 77
230	17985	55, 6	5, 75	5, 78
246	16905	59, 1	5, 77	5, 78
258	16166	61, 2	5, 77	5, 78
296	14244	70, 2	5, 81	5, 79
309	13607	73, 5	5, 80	5, 79
325	12925	77, 4	5, 80	5, 79

Tableau A_{20} - Susceptibilités et moments magnétiques de $FeSnO(OH)_5$

T (K)	χ ($\times 10^{-6}$ C.G.S.)	$1/\chi$ (C.G.S.)	μ_{eff} (M.B.)	$\mu_{eff.}^{corrigé}$ (M.B.)
4	100290	10	1,79	
7,5	99562	10	2,44	
10	98391	10,2	2,80$_5$	
12,5	97375	10,3	3,12$_5$	
15	96050	10,4	3,39	
17,5	94880	10,5	3,64	
22,5	91808	10,9	4,06	
25	90783	11	4,26	
26,5	89028	11,2	4,34	
30	86541	11,6	4,56	
34	83468	12	4,76	
42,5	77909	12,8	5,15	
45	75860	13,2	5,22$_5$	
50	72350	13,8	5,38$_5$	
58	65180	15,3	5,50	
59,5	64595	15,5	5,54	
67	59036	16,9	5,62	
69,5	57865	17,3	5,67	
76	52598	19	5,65	
78,5	53437	18,7	5,79	5,58
111	35265	28,3	5,59	5,52
127	29928	33,4	5,51	5,50
140	26756	37,4	5,47	5,48
150	24160	41,4	5,38	5,47
164,5	22573	44,3	5,45	5,46
182	20266	49,3	5,43	5,45
201	18102	55,2	5,39	5,45
216,5	16949	59	5,42	5,44
228,5	15939	62,7	5,40	5,44
247	14725	68	5,39	5,43
249	14655	68,2	5,40	5,43
261	14064	71,1	5,42	5,43
275	13632	73,4	5,47$_5$	5,42
282,5	13199	75,8	5,46^5	5,42
296	12622	79,2	5,47	5,42

Tableau A_{21} - Susceptibilités et moments magnétiques de $CoSn(OH)_6$.

T(K)	χ (x10^{-6} C.G.S.)	$1/\chi$ (C.G.S.)	$\mu_{eff.}$ (M.B.)	$\mu_{eff.}^{corrigé}$ (M.B)
4	224540	4,4	2,68	
8	200130	5	3,58	
10	168800	5,9	3,67	
12,5	134600	7,4	3,67$_5$	
15	113810	8,8	3,69$_5$	
17,5	99400	10	3,73	
28,5	64855	15,4	3,84	
30	60786	16,4	3,82	
32,5	60222	16,6	3,96	
43	48133	20,8	4,07	
56,5	38792	25,8	4,19	
66,5	34724	28,8	4,30	
75	31410	31,8	4,34	
115	20383	49,1	4,33	4,37
129	19015	52,6	4,43	4,44
153	16963	58,9	4,56	4,53$_5$
173	15227	65,7	4,59	4,60$_5$
197	13859	72,2	4,67	4,66
215	13017	76,8	4,73	4,70
229	12281	81,4	4,74	4,73
241	11597	86,2	4,73	4,75
263	10913	91,6	4,79	4,78
294	9861	101,4	4,80	4,82

Tableau A_{22} - Susceptibilités et moments magnétiques de $NiSn(OH)_6$

T (K)	χ ($\times 10^{-6}$ C.G.S.)	$1/\chi$ (C.G.S.)	$\mu_{eff.}$ (M.B.)	$\mu_{eff.}^{corrigé}$ (M.B.)
4	142200	7	2,13	2,29
8	127250	7,9	2,85	2,65
10	105910	9,4	2,91	2,75
12	93463	10,7	2,99	2,82
15	77276	12,9	3,04	2,89
17,5	65357	15,3	3,02	2,94
25	49335	20,3	3,14	3,03
36,5	35296	28,3	3,21	3,09
45	28535	35	3,20	3,13
59,5	21598	46,3	3,21	3,16
73	17508	57,1	3,20	3,18
74,5	17151	58,3	3,20	3,18
75	16796	59,5	3,17	3,18
81	16620	60,2	3,28	3,18
90	14371	69,6	3,22	3,19
106	11587	86,3	3,13	3,20
124	9948	100,5	3,14	3,21
110	10355	96,6	3,02	3,21
126	9766	102,4	3,14	3,21
152	8321	120,2	3,18	3,22
177	7260	137,7	3,21	3,23
189	6832	146,4	3,21	3,23
206	6340	157,7	3,23	3,23
223	5911	169,2	3,25	3,24
241	5515	181,3	3,26	3,24
257	5172	193,3	3,26	3,24
296	4573	218,7	3,29	3,24

Tableau A_{23} - Susceptibilités et moments magnétiques de $CuSn(OH)_6$.

T(K)	χ ($\times 10^{-6}$ C.G.S.)	$1/\chi$ (C.G.S.)	$\mu_{eff.}$ (M.B.)	$\mu_{eff.}^{corrigé}$ (M.B.)
4	29768	33, 6	0, 98	1
10	24074	41, 54	1, 39	1, 34
15	19498	51, 3	1, 53	1, 47
21	15450	64, 7	1, 61	1, 56
29	12298	81, 3	1, 69	1, 64
35	10732	93, 2	1, 73	1, 68
46	8363	119, 6	1, 75	1, 73
55	7244	138	1, 78	1, 75
75	5525	181	1, 82	1, 79
77	5294	189	1, 81	1, 79
105	3871	258, 3	1, 80	1, 82
130	3142	318, 3	1, 81	1, 84
152	2622	381, 3	1, 79	1, 85
184	2239	446, 6	1, 81	1, 86
211, 5	1955	511, 4	1, 82	1, 87
240	1783	560, 7	1, 85	1, 87
261	1692	591, 1	1, 88	1, 87
282	1621	617	1, 91	1, 88
294	1519	658, 3	1, 89	1, 88
296	1571	636, 6	1, 93	1, 88

Fig A_1 - Susceptibilités molaires réciproques expérimentales et calculées de $MnSn(OH)_6$

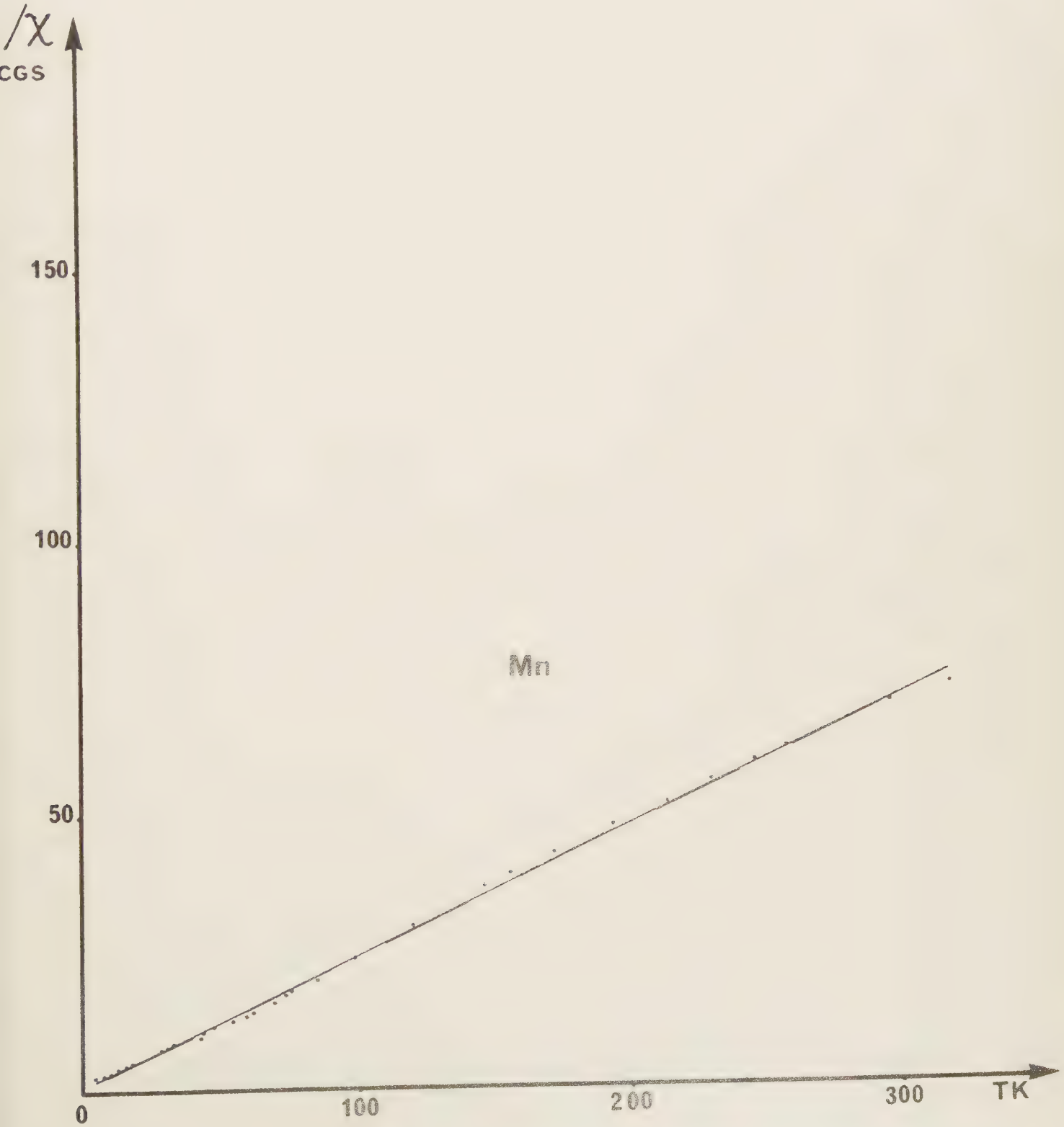


Fig A_2 - Susceptibilités molaires réciproques expérimentales et calculées de "$FeSn(OH)_6$"

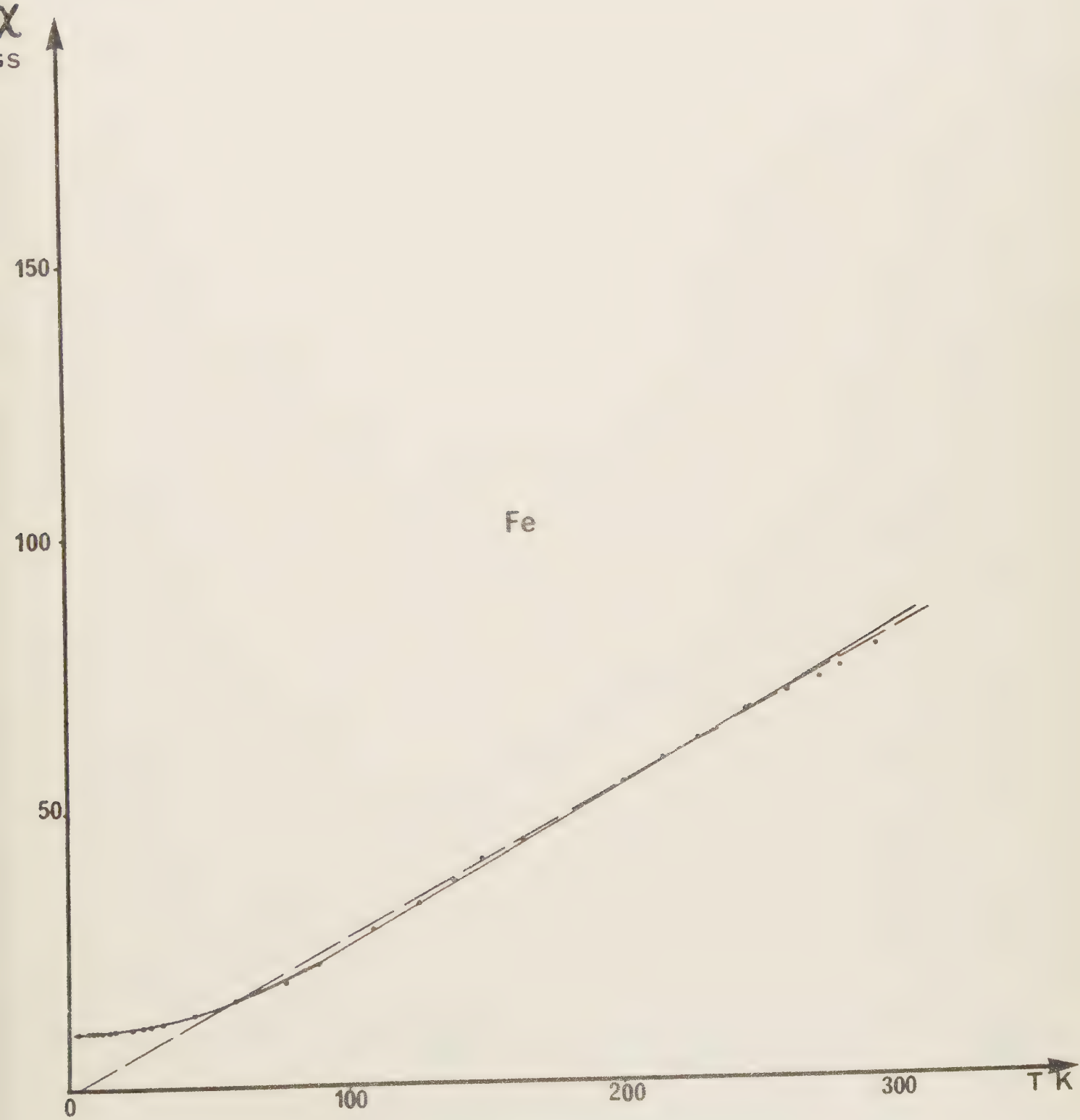


Fig A_3 - Susceptibilités molaires réciproques expérimentales et calculées de $CoSn(OH)_6$

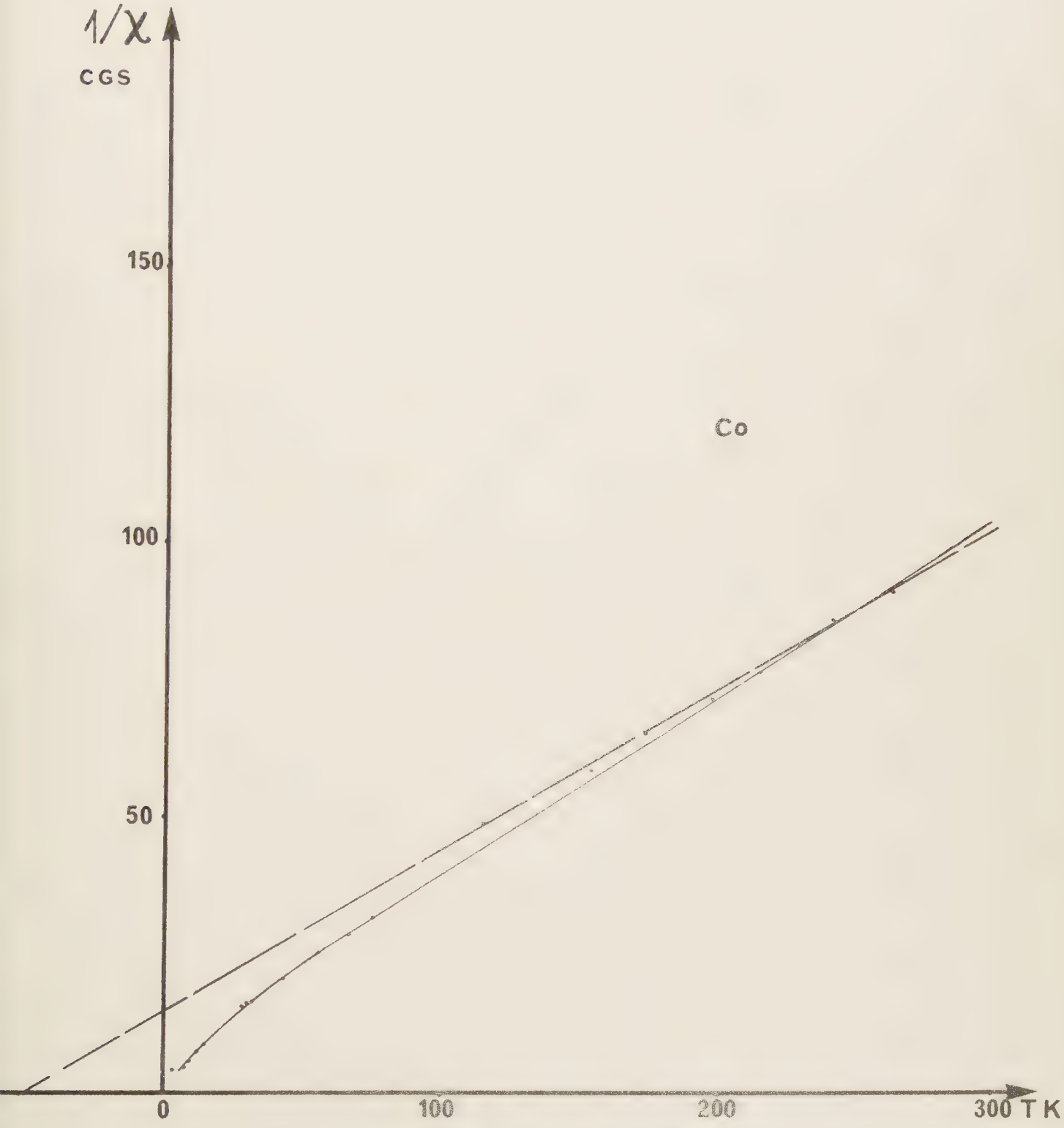


Fig A_4 - Susceptibilités molaires réciproques expérimentales et calculées de $NiSn(OH)_6$

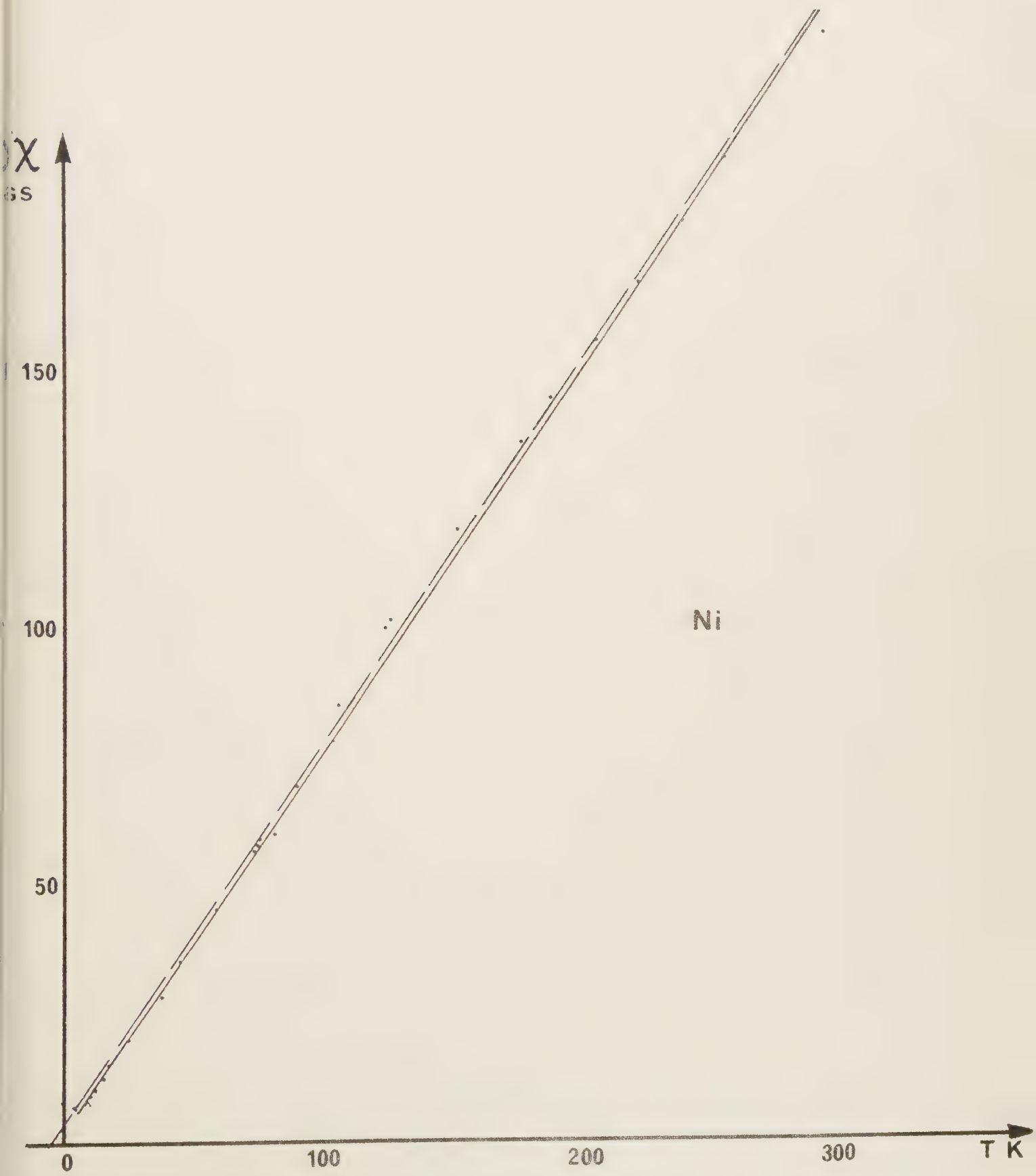
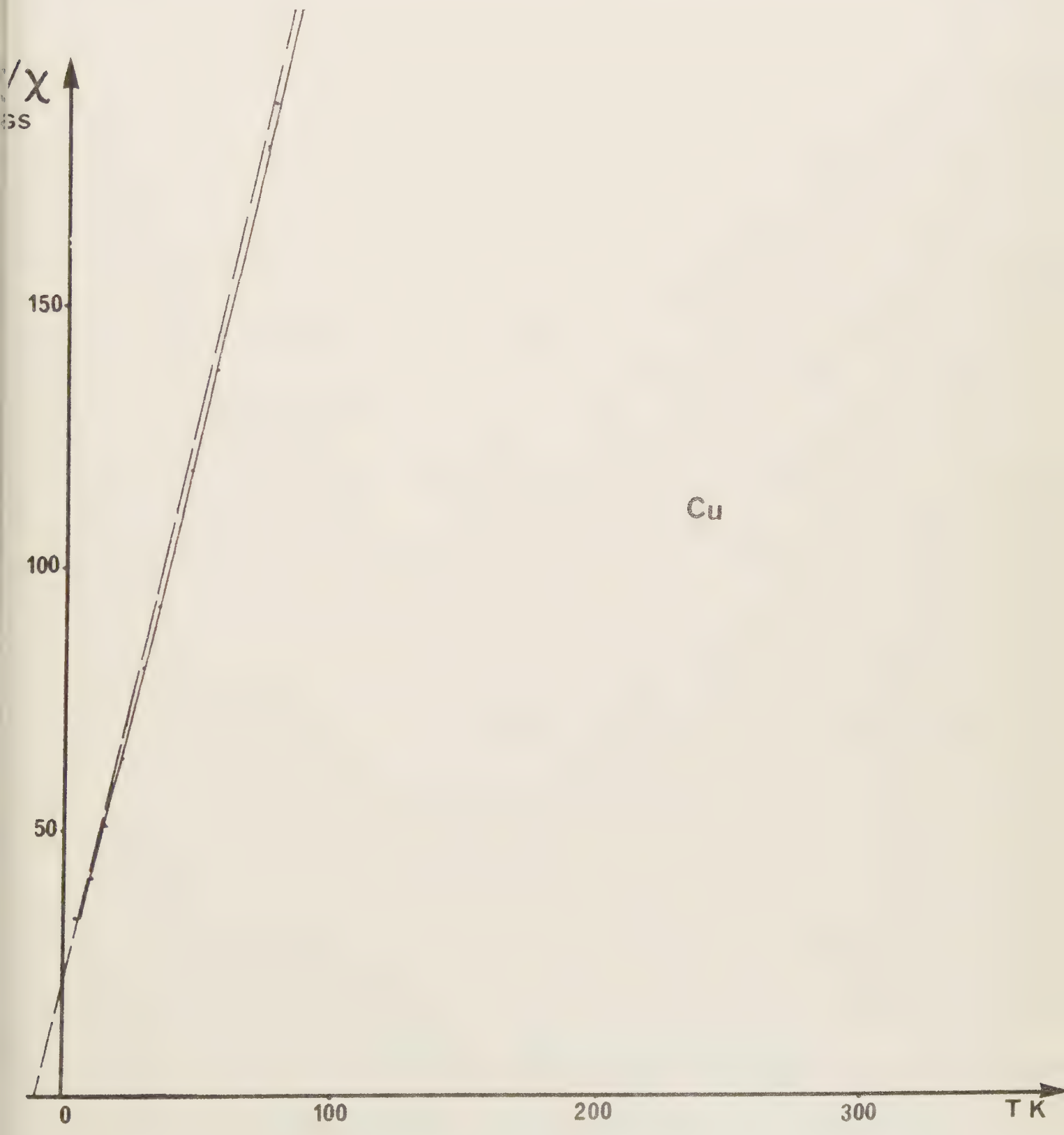


Fig A_5 - Susceptibilités molaires réciproques expérimentales et calculées de $CuSn(OH)_6$



BIBLIOGRAPHIE

1 - H.J. STÖCKER et R. COLLONGUES -
C.R. Acad.Sc., 245, 431, (1957).

2 - J. LIVAGE et Ch. MAZIERES -
C.R. Acad.Sc., 260, 5047, (1965).

3 - P.K. GALLAGHER et F. SCHREY -
J. Amer.Cer.Soc., 47 n°9, 434, (1964).

4 - A. ROUSSET et J. PARIS -
Bull.Soc.Chim.Fr., 10, 4009, (1968).

5 - C. MARCILLY et B. DELMON -
C.R. Acad.Sc., 268 C, 1795, (1969).

6 - H. FORESTIER - Ann.Chimie, 10, 9, 316, (1928).

7 - A. MICHEL - Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Paris (1937).

8 - A. RINGBOM - Les complexes en Chimie Analytique, Dunod, Paris (1967).

9 - G. SCHWARZENBACH -
Complexometric titrations, Interscience Publ., New-York, (1960).

10 - I. MORGENSTERN-BADARAU, Y. BILLIET, P. POIX et A. MICHEL-
C.R. Acad.Sc., 260, 3668, (1965).

11 - I. MORGENSTERN-BADARAU et A. MICHEL -
Ann. Chimie, 6 , 104, (1971).

12 - H. STRUNZ et B. CONTAG -
Acta Cryst., 13 , 601, (1960).

13 - Y. MATTHEY - Diplôme d'Etudes Supérieures, Orsay, (1966).

14 - Cl. LEVY-CLEMENT - Thèse de 3ème Cycle, Orsay, (I967).

15 - Cl. LEVY-CLEMENT et I. MORGENSTERN-BADARAU -
C.R. Acad. Sc., 270 , 316, (1970).

16 - Cl. LEVY-CLEMENT - Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Orsay, (1974).

17 - M. NOGUEROL-PEREZ, I. MORGENSTERN-BADARAU et A. MICHEL - C.R. Acad. Sc., 275, 127, (1972).

18 - G. CHARLOT - Les méthodes de la Chimie Analytique, Masson, Paris, (1966).

19 - G. CHARLOT - L'analyse qualitative et les réactions en solution, Masson, Paris, (1963).

20 - Ces essais ont été effectués au Laboratoire de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., Vitry-sur-Seine, avec les conseils de M. DEBUIGNE.

21 - Ch. MAZIERES - Analytical Chemistry, 36, 602, (1964).

22 - A. GUINIER - Théorie et technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris, (1964).

23 - P. SCHERRER - Gött. Nachrichten, 2, 98, (1918).

24 - F.W. JONES - Proc. Roy. Soc., 166 A, 16, (1938).

25 - Ces photographies ont été prises au Laboratoire de Métallurgie de la Faculté des Sciences d'Orsay par M. SEVRAK.

26 - Nous remercions vivement le Professeur P. LARUELLE, qui a mis à notre disposition la version "Saphir" du programme d'affinement cristallographique de W.R. BUSING, K.O. MARTIN, H.A. LEVY.

27 - D.T. CROMER et J.T. WABER - Acta Cryst., 18, 104, (1965).

28 - M. TOKONAMI - Acta Cryst., 19, 486, (1965).

29 - W.R. BUSING, K. O. MARTIN et H.A. LEVY - U.S. Atomic Energy, Commission ORNL, TM-305.

30 - J.C. BERNIER - Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Paris, (1965).

31 - W.R. ANGUS - Proc. Roy. Soc., A 136, 569, (1932).

32 - B.N. FIGGIS et J. LEWIS - Technique of Inorganic Chemistry, 4, 137, (1965).

33 - T. DUPUIS, V. LORENZELLI et J. LECOMTE - C.R. Acad. Sc., 259, 1057, (1964).

34 - Cl. COHEN-ADDAD - Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. 91, 315, (1968).

35 - A.N. CHRISTENSEN et R.G. HAZELL - Acta Chem. Scand., 23, 1219, (1969).

36 - International Tables of Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham , (1969).

37 - R.D. SHANNON et C.T. PREWITT - Acta Cryst., B 25, 925 (1969).

38 - R.D. SHANNON et C.T. PREWITT - Acta Cryst., B 26, 1046, (1970).

39 - P.P. CORD, P. COURTINE et G. PANNETIER - Bull. Soc. Chim. Fr., 7 , 2461, (1971).

40 - K. MEISEL - Z. anorg. u. allgem. Chem. 207, 121, (1932).

41 - K. SCHUBERT et A. SEITZ - Z. Anorg. Chem., 256, 226, (1948).

42 - A.N. CHRISTENSEN, N.C. BROCH, O. Von HEIDENSTAM et A. NILSSON - Acta Chem. Scand., 21 , 1046, (1967).

43 - N. SCHREWELIUS - Z. anorg. u. allgem. Chem., 238, 241, (1938).

44 - L.M. KIRKPATRICK et L. PAULING - Z. Kristall., 63, 502 , (1926).

45 - Y. BILLIET - Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Orsay, (1968).

46 - N.S. HUSH - Disc. Faraday Soc., 26, 145, (1958).

47 - P. RAMAMURTHY et E.A. SECCO - Can. J. Chem., 49, 2813, (1971).

48 - G. BERTRAND, M. LALLEMAND, J.C. MUTIN, J.C. NIEPCE et G. WATELLE - Séminaires Chim., Etat Sol., n° 8, 31, Masson, Paris (1974).

49 - J. WYART - Les silicates, Nouveau traité de Chimie Minérale, VIII, Masson, Paris, (1965).

50 - W.C. HAMILTON et J.A. IBERS - Hydrogen bonding in Solids, Benjamin Inc., New-York, (1968).

51 - F. FREUND - Ber. Dtsch. Keram. Ges., 44, n°5, 241, (1967).

52 - J.C. MUTIN, G. WATELLE-MARION, Y. DUSSAUSSOY et J. PROTAS- Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 4498, (1972).

53 - F.J. SHIPKO et D.L. DOUGLAS -
J. Phys. Chem., 60, 1519, (1956).

54 - A. KRAUSE, St. KOLACZKOWSKI et B. ZIRAWSKI-
Z. anorg. u. allgem. Chem., 326, 209, (1963).

55 - H.A. JAHN et E. TELLER -
Proc. Roy. Soc. A161, 204, (1937).

56 - R. ENGELMAN - The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals, Interscience Publ., New-York, (1972).

57 - M.D. STURGE - Solid State Physics , 20, 91, (1967).

58 - J.B. GOODENOUGH -
Les oxydes des métaux de transition, Gauthier-Villars, Paris, (1973).

59 - M. TINKHAM - Group Theory and Quantum Mechanics, Mc-Graw Hill, New-York, (1964).

60 - S. SUGANO, Y. TANABE et H. KAMIMURA -
Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals , Academic Press, New-York, (1970).

61 - A.D. LIEHR - J. Phys. Chem., 67, 389, (1963).

62 - H.P. ROOKSBY - Physics Chem. of Glass, 5, 20, (1964).

63 - F. SUGAWARA, Y. SYONO et S. AKIMOTO-
Mat. Res. Bull., 3, 529, (1968).

64 - F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKY -
Phys. Rev., 98, n°4, 903, (1955).

65 - W.H. COOK et H. JAFFE -
Phys. Rev., 89 , 1297, (1953).

66 - A.W. SLEIGHT - Inorg. Chem., 7 , n°9, 1704, (1968).

67 - F. BRISSE et O. KNOP -
Can. J. Chemistry, 46, 859, (1968).

68 - P. POIX - C.R. Acad. Sc., 268, 1139, (1969).

69 - J.M. LONGO , P.M. RACCAH et J.B. GOODENOUGH -
Mater. Res. Bull., 4 , 191, (1969).

70 - A.W. SLEIGHT - Mater. Res. Bull., 4 , 377, (1969).

71 - M.C. MONTMORY, A. DURIF-VARAMBON et X. PARE -
Bull.Soc.Fr. Mineral.Cristall., 86, 434, (1963).

72 - Y. TOMASHPOLSKÜ, Y. ZUBOVA, K.P. BURDINA et
Y.N. VENEVTSEV -
Sov. Phys. Cryst., 13, 859, (1969).

73 - J.A. KAFALAS et S.M. LONGO -
Mat. Res. Bull., 5, 193, (1970).

74 - P.W. SELWOOD - Magnetochemistry, Interscience Publ., New-York, (1956).

75 - A. EARNSHAW - Introduction to Magnetochemistry, Acad-Press, London (1968).

76 - W.R. ANGUS - Proc.Roy.Soc., A 136, 569, (1932).

77 - J.S. GRIFFITH - The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press (1964).

78 - J.H. VAN VLECK-Physica, 69, 177, (1973).

79 - J.H. VAN VLECK-The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, (1932).

80 - M. KOTANI - J. Phys.Soc.Japan, 4, 293, (1949).

81 - B.N. FIGGIS et J. LEWIS -
Proc.Inorg.Chem., 6, 37, (1964).

82 - O. KAHN - J. Chim. Phys., 4, 581, (1974).

83 - M. GERLOCH, J. LEWIS et R.C. SLADE -
J. Chem. Soc. A, 1422, (1969).

84 - M. GERLOCH, J. LEWIS et W.R. SMAIL -
J. Chem. Soc. Dalton, 1559, (1972).

85 - M. GERLOCH et P.N. QUESTED -
J. Chem. Soc. A, 3730, (1971).

86 - B.N. FIGGIS - Introduction to Ligand Fields, Interscience Publ., New-York, (1966).

87 - M. GERLOCH et R.C. SLADE -
Ligand-field Parameters, Cambridge University Press, (1973).

88 - B.N. FIGGIS, M. GERLOCH, J. LEWIS, F.E. MABBS et G.A. WEBB-
J. Chem.Soc. A, 2086, (1968).

89 - Cl. LEVY-CLEMENT, I. MORGENSTERN-BADARAU, Y. BILLIET
et A. MICHEL -
C.R. Acad. Sc., 265, 585, (1967).

90 - Cl. LEVY-CLEMENT, I. MORGENSTERN-BADARAU, Y. BILLIET
et A. MICHEL -
C.R. Acad. Sc., 270, 1860, (1970).

91 - A.A. VAN DEN GIESSEN -
Thèse , Eindhoven, (1968).